Beiträge zur Kenntnis

der

Ammoniumphosphor-vanadinmolybdate

Simon Jacobowitz

BERN = W. WÄLCHLI = 1909
BUCHDRUCKEREI UND VERLAG

Beiträge zur Kenntnis

der

Ammoniumphosphorvanadinmolybdate

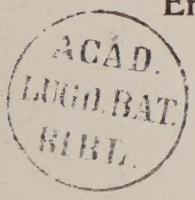
Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Bern

zur

Erlangung der Doktorwürde



vorgelegt von

Simon Jacobowitz

aus **Kempen** in Posen.

BERN

Buchdruckerei W. Wälchli

1909

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41540301_0099

Von der philosophischen Fakultät auf Antrag des Herrn Prof. Dr. *Friedheim* angenommen.

Bern, den 15. Januar 1909.

Der Dekan:

Prof. Dr. **Studer.**

Meinem lieben Bruder

Paul Jacobowitz

in Dankbarkeit gewidmet.

Der Verfasser.

Einleitung.

Als im Jahre 1900 Friedheim und Jacoby [1]) die Erforschung des grossen Gebietes der sogenannten Phosphorvanadinmolybdate begannen und zu ermitteln suchten, ob diese kompliziert zusammengesetzten Körper isomorphe Mischungen von Phosphormolybdaten und Vanadinmolybdaten oder chemische konstant zusammengesetzte Verbindungen sind, zogen sie zunächst in den Bereich ihrer Betrachtungen die beiden von Gibbs [2]) 1883 erhaltenen und in sehr unvollständiger Weise beschriebenen Körper

$$7\,(NH_4)_2O,\ 2\,P_2O_5,\ V_2O_5,\ 48\,MoO_3,\ 30\,H_2O$$
$$8\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 14\,MoO_3,\ 50\,H_2O.$$

Nach dessen Angaben bildet sich die erste Verbindung aus den gemischten wässerigen Lösungen von weissem Ammoniumphosphormolybdat, $5\,(NH_4)_2O,\ 2\,P_2O_5,\ 10\,MoO_3,\ 6\,H_2O$ und Ammoniummetavanadat, NH_4VO_3, durch Zufügen von wenig Chlorwasserstoffsäure und kurzes Kochen als plötzlich auftretender, tief orangeroter krystallinischer Niederschlag, während die zweite in Gestalt von prachtvoll rubinroten Krystallen dadurch dargestellt wird, dass man das unlösliche, gelbe Ammoniumphosphormolybdat, $3\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 22\,MoO_3$ oder $3\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 24\,MoO_3$, anhaltend mit einer Lösung von Ammoniumvanadat kocht und die tief orange gefärbte Flüssigkeit sodann zur Krystallisation bringt.

Es gelang Friedheim und Jacoby nicht, unter Anlehnung an die von Gibbs beschriebenen Methoden Körper darzustellen, welche die angegebene Zusammensetzung zeigten. Die erhaltenen Produkte glichen

[1]) Vergl. Dissertation Bern 1900.
[2]) Vergl. American Proc. 18, S. 253.

zwar äusserlich den von ihm beschriebenen Verbindungen, hatten aber eine ganz andere Zusammensetzung als jene. Je nach der Arbeitsweise wurden in erster Linie die beiden gut charakterisierten Körper

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3,\ 41\,H_2O \text{ und}$$
$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3,\ 39\,H_2O$$

erhalten.

Später gelang es dann Friedheim und seinen Mitarbeitern, eine ganze Reihe von sogenannten Phosphorvanadinmolybdaten zum Teil direkt aus ihren Komponenten durch Synthese, zum Teil auf anderem Wege zu erhalten und durch Spaltung mit Ammoniak, Phosphorsäure u. s. w. in neue Verbindungen überzuführen. Mit den benutzten Methoden ist der grosse Vorteil verknüpft, dass die Krystalle ein reines, einheitliches Produkt darstellen, was bei von Gibbs, Debray [1]) und anderen befolgten Arbeitsmethoden nicht leicht der Fall ist.

Es sollen hier zunächst Darstellung, Eigenschaften und Abkömmlinge der Verbindung $5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3,\ 39\,H_2O$ näher erläutert und beschrieben werden.

1. Darstellung von $5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3,\ 39\,H_2O$.

Jacoby [2]) erhielt diese Verbindung nach drei verschiedenen Methoden:

1. Nach den Angaben von Gibbs, indem ein Ueberschuss von Ammoniumphosphormolybdat mit Ammoniummetavanadat auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt und der unlösliche Rest von der tiefdunkelroten Flüssigkeit abfiltriert worden war. Bei langsamem Verdunsten krystallisierte ein Gemisch verschiedener Körper in Form eines gelben Pulvers und hellroter Krystalle, sowie eine grosse Menge von prächtig dunkelroten Oktaedern aus, die sich mechanisch ziemlich gut trennen liessen. Letztere hatten die Zusammensetzung

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3,\ 39\,H_2O.$$

2. Auch bei Einführung kleiner Mengen von Ammoniummolybdänphosphat in eine siedende Lösung von Ammoniumvanadat entstehen die Krystalle der Verbindung gemengt mit verschiedenen Phosphormolybdaten und -vanadaten.

---

[1]) Vergl. Compt. rend. 66, S. 707.
[2]) Vergl. Dissert. Bern 1900, S. 31—37.

3. Am einfachsten gelingt die Darstellung durch direkte Synthese aus den Komponenten, wobei im Gegensatz zu den Methoden 1 und 2 der Körper *vollkommen rein* in prächtigen, dunkelrubinroten Krystallen erhalten wird.

Gemäss Zerlegung der Formel $5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3,\ 39\,H_2O$ in $3\,[(NH_4)_2O,\ V_2O_5] + 2\,[(NH_4)H_2PO_4] + 15\,MoO_3 + (NH_4)_2O$ wurde die Verbindung aus 6 Molekülen Ammoniummetavanadat, NH_4VO_3, 2 Molekülen primären Ammoniumphosphats, $(NH_4)H_2PO_4$, 15 Molenkülen Molybdäntrioxyd und 2 Molekülen Ammoniak dergestalt synthetisiert, dass 21,1 g. NH_4VO_3 mit 64,8 g. MoO_3 innig gemischt, sodann 6,9 g. $(NH_4)H_2PO_4$ hinzugefügt und unter Wasserzusatz nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade die berechnete Menge Ammoniaklösung hinzugegeben wurden. So entstand allmählich eine dunkelrote Lösung, die beim Krystallisieren prachtvoll glänzende rubinrote Krystalle von der angegebenen Zusammensetzung ergab.

Lahrmann [1]) hat diesen Versuch in grossem Masstabe wiederholt und die Ergebnisse von Jacoby vollkommen bestätigt gefunden. Er erhielt durch fraktionierte Krystallisation fünf Anschüsse, die sämtlich die Zusammensetzung

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3,\ 39\,H_2O$$

zeigten, wies somit nach, dass schon in der nach der genannten Methode bereiteten *Lösung nur* diese Verbindung enthalten ist.

Aber auch auf anderem Wege gelingt deren Darstellung: Schulz [2]) nahm die Untersuchungen von Gibbs über die Einwirkung von Ammoniumphosphormolybdat auf Ammoniumvanadat wieder auf und studierte im Anschluss an dieselbe die Einwirkung von freier Phosphormolybdänsäure auf Ammoniumvanadat und von Phosphorvanadinsäure auf Molybdate.

In eine siedende Mischung von Phosphorvanadinsäure P_2O_5, V_2O_5, $x\,H_2O$ [3]) und Wasser trug er Ammoniumparamolybdat so lange

[1]) Vergl. Dissertation Bern 1904, S. 17.

[2]) Vergl. Dissertation Bern 1905, S. 33.

[3]) Durch Zersetzung der entsprechenden Mengen Ammoniumphosphat und Ammoniumvanadat mittelst Königswasser und Eindampfen der erhaltenen gelbbraunen Lösung bis zur vollständigen Trocknis in Form eines gelben, in Wasser mit roter Farbe wenig löslichen Pulvers erhalten.

ein, bis eine klare rotgefärbte Lösung entstand, wozu auf 5 g. der Säure 13 g. des Salzes erforderlich waren. Aus dieser Lösung schieden sich über konzentrierter Schwefelsäure rote Krystalle der Verbindung

$$5\ (NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\ V_2O_5,\ 15\ MoO_3,\ 20\ H_2O,\ ab.$$

Düsterwald [1]) modifizierte die Synthese dieses Körpers in der Weise, dass er, gestützt auf die Ergebnisse von Schulz, hierbei freie Phosphormolybdänsäure und Phosphorsäure als solche anwandte. Gemäss der Zerlegung der Formel in $6\ [(NH_4)_2O,\ V_2O_5]\ +\ 4\ (NH_4)_2O + [P_2O_5,\ 24\ MoO_3,\ 62\ H_2O] + 6\ MoO_3 + P_2O_5$, löste er die entsprechenden Mengen von Ammoniumvanadat und Phosphormolybdänsäure, nämlich 4,04 g. bezw. 47,14 g. in einem Liter Wasser, erwärmte das rotgefärbte Gemenge unter Hinzufügung von 8,64 g. Molybdäntrioxyd in kleinen Anteilen auf dem siedenden Wasserbade, bis alles in Lösung ging und trug hierauf die berechneten Mengen von Ammoniak und Phosphorsäure ein, wobei die Lösung eine tief dunkelrote Färbung annahm.

Aus dieser schieden sich sodann prachtvoll dunkelrote Krystalle

$$5\ (NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\ V_2O_5,\ 15\ MoO_3,\ 39\ H_2O,\ ab.$$

Kropp [2]) ermittelte, dass diese Verbindung auch dadurch zu erhalten ist, wenn man auf die Verbindung $5\ (NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\ V_2O_5,\ 14\ MoO_3,\ 34\ H_2O$ [3]) ein Molekül Molybdäntrioxyd einwirken lässt.

Ferner erhielt er die Verbindung bei der versuchten Synthese des Körpers $7\ (NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\ V_2O_5,\ 18\ MoO_3$ nach dem Schema $4\ [(NH_4)_2O,\ V_2O_5] + 16\ 3\ (NH_4)_2O + 1\ [P_2O_5,\ 24\ MoO_3] + 1/3\ P_2O_5$ [4]) und bei der Synthese von $5\ (NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\ V_2O_5,\ 16\ MoO_3$ nach dem Schema $3\ (NH_4)_2O + 2\ 3\ [3\ (NH_4)_2O,\ 7\ MoO_3,\ 4\ H_2O] + P_2O_5 + 34/3\ MoO_3$ [5]).

[1]) Vergl. Dissertation Bern 1906, S. 10.

[2]) Vergl. Dissertation Bern 1906, S. 25.

[3]) Erhalten, I. bei den Synthesen von $7\ (NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\ V_2O_5,\ 18\ MoO_3$.
II. bei der Einführung von einem MoO_3 in $5\ (NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\ V_2O_5,\ 13\ MoO_3,\ 31\ H_2O$.

[4]) Neben dem schon erwähnten Komplex $5\ (NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\ V_2O_5,\ 14\ MoO_3,\ 34\ H_2O$.

[5]) Neben $5\ (NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\ V_2O_5,\ 12\ MoO_3 + 53\ H_2O$.

2. Physikalische und chemische Eigenschaften der Verbindung $5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3,\ 39\,H_2O$.

Spez. Gew. 2,4095. In Wasser mit tiefbraunroter Farbe löslich. Das spez. Gew. der bei 18° gesättigten Lösung ist 1,144; 1 cm^3 derselben enthält 0,2445 g. des wasserhaltigen Salzes. Konzentrierte H_2SO_4 bewirkt eine gelbe Fällung, HCl wirkt beim Kochen reduzierend und gelbfärbend; HNO_3 färbt gleichfalls gelb und ruft eine Fällung von Ammoniumphosphormolybdat hervor. NH_3 gibt eine orangegelbe Fällung, die in überschüssigem NH_3 unter allmählicher Entfärbung löslich ist. NaOH gibt gleichfalls einen gelben, krystallinischen, im Ueberschuss löslichen Niederschlag. $HgNO_3$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ fällen gelb, $HgCl_2$ fällt nicht, $HgNO_3$ zimmtfarben, KCl fällt nur in konzentrierter Lösung einen roten krystallinischen Niederschlag. $BaCl_2$ fällt verdünnte Lösungen nicht. H_2O_2 färbt anfangs schwarz, beim Kochen grün. Absoluter Alkohol fällt gelb, Aether eine purpurrote, ölige Flüssigkeit, die sich nach dem Durchschütteln zu Boden setzt. [1])

3. Einwirkung von Kaliumchlorid auf die Verbindung $5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3,\ 39\,H_2O$.

Durch Umsetzung der konzentrierten Lösung mit einer kaltgesättigten wässerigen Lösung von Kaliumchlorid erhielt Jacoby [2]) ein schön krystallinisches, homogenes, rotes Pulver, von der Zusammensetzung

$$4\,K_2O,\ (NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3,\ 36\,H_2O.$$

Der saure Komplex ist also beständig, und es gelingt, $^4/_5$ des Ammoniums durch Kalium zu ersetzen.

4. Untersuchungen über die Spaltungsprodukte des Körpers $5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3,\ 39\,H_2O$ mit Ammoniak.

Bei der Einwirkung von 4 Molekülen Ammoniak auf eine kaltgesättigte Lösung der Verbindung erhielt Lahrmann [3]) sofort einen

[1]) Vergl. Gmelin-Friedheim, Heidelberg 1906, III. Bd., 2. Abt., 7. Aufl., S. 207.
[2]) Vergl. Dissertation Bern 1900, S. 39.
[3]) Vergl. Dissertation Bern 1904, S. 35.

orangegelben Niederschlag, der in vollkommen trockenem Zustande ein äusserst feines, mehlartiges, tiefgelbes Krystallpulver in Form gut ausgebildeter Oktaeder darstellte und die Zusammensetzung

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3,\ 24\,H_2O$$

aufwies. Nach mehrwöchigem Stehen schied sich auch aus der Mutterlauge ein einheitlich erscheinendes Produkt ab, von der Verbindung

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3,\ 32\,H_2O.$$

Als die Umsetzung mit nur 2 Molekülen Ammoniak durchgeführt wurde, erhielt er ebenfalls die Verbindung

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3,\ 24\,H_2O,$$

in einem zweiten Anschuss dagegen einen Körper

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 13\,MoO_3,\ 30\,H_2O,$$

in Gestalt kleiner, hellgelbbräunlicher Krystalle.

Liess er schliesslich in sehr verdünnter Lösung 6 Moleküle Ammoniak einwirken, so entstanden neben anderen Produkten, die entfernt werden konnten, grosse, schwarzrotgefärbte, glänzende Oktaeder von der Zusammensetzung

$$8\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 14\,MoO_3,\ 24\,H_2O.$$

Das Ausgangsmaterial wird also nach diesen Versuchen in die neuen Verbindungen

$\alpha)$ $6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3,\ 24\,H_2O,$
$\beta)$ $6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3,\ 32\,H_2O,$
$\gamma)$ $5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 13\,MoO_3,\ 30\,H_2O,$
$\delta)$ $8\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5;\ 4\,V_2O_5,\ 14\,MoO_3,\ 24\,H_2O$

übergeführt.

Als Düsterwald [1]) auf 1 Molekül $5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3,\ 39\,H_2O$ 1 Molekül $(NH_4)_2O$ einwirken liess, um zu $6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3$ zu gelangen, entstand statt dessen

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_2,\ 13\,MoO_3,\ 31\,H_2O,$$

also eine Verbindung, die bis auf den Wassergehalt die gleiche Zusammensetzung hat, wie die bereits bei Lahrmann bei der Einwirkung

[1]) Vergl. Dissertation Bern 1906, S. 39.

von 2 Molekülen Ammoniak auf 5 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, 3 V_2O_5, 15 MoO_3, 39 H_2O erhaltene. (Vergl. oben.)

Sämtliche hier beschriebenen, durch Spaltung von

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3,\ 39\,H_2O$$

mit Ammoniak neu gewonnenen Produkte lassen sich — bis auf das bisher noch nicht näher untersuchte, bei δ) angeführte — einerseits aus ihren Komponenten durch Synthese unter Anwendung bestimmter Ausgangsmaterialien direkt erhalten, anderseits bilden sie den Ausgangspunkt zur Darstellung von neuen Verbindungen, die sich dann durch Umsetzung mit Ammoniak, Kalium-, Baryumchlorid u. s. w. wieder in ganz andere Verbindungen überführen lassen, deren jede einzelne wiederum, je nach den Arbeitsbedingungen, in neue Körper verwandelt werden kann, wie dies die bis jetzt angestellten Untersuchungen gezeigt haben.

So bekam Lahrmann [1]) bei der versuchten Synthese der neu erhaltenen Verbindungen von

a) 6 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, 4 V_2O_5, 12 MoO_3

nach dem Schema 8 NH_4VO_3 + H_3PO_4 + 12 MoO_3 + 4 NH_3,

b) 5 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, 3 V_2O_5, 13 MoO_3

nach dem Schema 4 NH_4VO_3 + 1 [3 $(NH_4)_2O$, 7 MoO_3 + 4 H_2O] + 6 MoO_3 + 2 H_3PO_4,
Ammoniumparamolybdat

c) 6 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, 3 V_2O_5, 15 MoO_3

nach dem Schema 3 [$(NH_4)_2O$, V_2O_5] + 2 H_3PO_4 + 1 [3 $(NH_4)_2O$, 7 MoO_3 + 4 H_2O] + 8 MoO_3,

statt *a)* den neuen Körper 5 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, 4 V_2O_5, 12 MoO_3, 39 H_2O,

statt *b)* den neuen Körper 5 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, 4 V_2O_5, 15 MoO_3, 33 H_2O,

statt *c)* den schon erhaltenen Körper 5 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, 3 V_2O_5, 13 MoO_3, 26 H_2O,

während Stadler [2]) und Düsterwald [2]) die Darstellung der bei *a)* und *c)* genannten Körper unter anderen Versuchsbedingungen sehr gut synthetisch bewirken konnten. Ersterer synthetisierte die Verbindung

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3,\ 28\,H_2O$$

---

[1]) Vergl. Dissertation Bern 1904, S. 48.
[2]) Vergl. Dissertation Bern 1906, S. 14.

unter Anwendung von freier Phosphormolybdänsäure [P_2O_5, 24 MoO_3, 55 H_2O] und der letztere den Komplex

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3,\ 37\,H_2O$$

bei Benutzung von Ammoniumphosphormolybdat [3 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, 5 MoO_3, 7 H_2O].

Wird ferner, beispielsweise, zum Aufbau der Verbindung

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3,$$

ein noch anderes Arbeitsverfahren benutzt, wie etwa deren Synthese nach dem Schema 4 [$(NH_4)_2O$, V_2O_5] + 2/3 [3 $(NH_4)_2O$, 7 MoO_3, 4 H_2O] + 2 H_3PO_4 + 22/3 MoO_3 versucht, so resultiert dabei der Körper

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 5\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3,\ 37\,H_2O.\ ^1)$$

Dieser kann dann wieder durch Spaltung mit Ammoniak, Baryumchlorid u. s. w. das Ausgangsmaterial für weitere neue Reihen dieser komplexen Salze bilden, deren jedes einzelne wieder in weitere neue Verbindungen übergeführt werden kann u. s. w.

So erhalten wir aus dem oben erwähnten, von Stadler dargestellten

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 5\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3,\ 37\,H_2O$$

1. mit $BaCl_2$ die neue Verbindung:

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 13\,MoO_3,\ 59\,H_2O,$$

2. mit NH_3 die neue Verbindung:

$$7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 13\,MoO_3,\ 33\,H_2O,$$

3. mit KCl die neue Verbindung:

$$8\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 13\,MoO_3,\ 28\,H_2O\ \text{u. s. f.}$$

Bei der Umkrystallisation derselben hingegen bildet sich die Verbindung

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3,\ 37\,H_2O\ ^2)$$

und neigt demgemäss mit der Totalsumme ihres Vanadinmolybdänkomplexes, nämlich mit der Additionszahl 18, mehr ihrem ganz ursprünglichen Mutterprodukt

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3,\ 39\,H_2O,\ \text{zu.}$$

* * *

[1]) Stadler, Dissertation Bern 1906, S. 17.

[2]) Vergl. Jacoby, Dissertation Bern 1900, S. 10.

Aus den gemachten Angaben ist ersichtlich, wie gross die Zahl von Verbindungen ist, die mit derjenigen

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3$$

in Zusammenhang gebracht werden können. Aber trotz des wohl schon umfangreichen Materials für die Beurteilung und Klassifizierung der Phosphorvanadinmolybdate fehlt es noch an zahlreichen aufklärenden Versuchen über die Art der Erhaltung derselben.

Es ist z. B. noch nicht untersucht worden, ob eine Verbindung

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3$$

gleichsam nur als Endglied einer Reihe

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ n\,MoO_3,$$

wo n im Minimum = 1, im Maximum = 15, angesehen werden kann, oder als Zwischenglied in einer Reihe, wo n entweder < 15 oder > 15 ist, auftreten kann.

Diese Lücke auszufüllen, ist die Aufgabe der vorliegenden Arbeit und zwar werden zunächst untersucht, die Synthesen von bisher unbekannten Verbindungen von dem Schema

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ n\,MoO_3,$$

wo n = 1, 3, 6, 8, 12 durchzuführen.

Experimenteller Teil.

Abschnitt I.

Versuch der Synthese einer Verbindung nach $5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ MoO_3$.

Gemäss Zerlegung der Formel in

$3\,[(NH_4)_2O,\ V_2O_5] + 2\,[(NH_4H_2PO_4] + MoO_3 + (NH_4)_2O$

wurden als Ausgangsmaterialien

6 Moleküle Ammoniummetavanadat, NH_4VO_3,
2 Moleküle primäres Ammoniumphosphat, $NH_4H_2PO_4$,
1 Molekül Molybdäntrioxyd und
2 Moleküle Ammoniak

benützt.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

1. Neutrales Ammoniumvanadat.

Dasselbe wurde in Anteilen von je 100 g. in einem zu $^2/_3$ gefüllten Zweiliterkolben durch Einleiten von Wasserdampf unter fortwährendem Zusatz von Ammoniak gelöst. Die siedendheisse Lösung wurde abfiltriert und zur Krystallisation gestellt. Das umkrystallisierte Produkt wurde sodann abgesaugt und auf Filtrierpapier an der Luft getrocknet. Die Analyse ergab, dass das blendendweisse Pulver mit einem Wassergehalt von 1,25 % auskrystallisierte.

2. Primäres Ammoniumphosphat.

Das käufliche Salz wurde einige Mal umkrystallisiert, bis es in Form eines reinen, schneeweissen Produktes erhalten wurde.

3. Molybdäntrioxyd.

Käufliches Molybdäntrioxyd wurde in kleinen Anteilen zur Entfernung jeden Ammoniakgehaltes in einer kleinen Porzellanschale so

lange geröstet, bis eine Probe davon mit Nessler'schem Reagenz nicht mehr die Reaktion auf Ammoniak zeigte.

4. Ammoniak.

Es wurde kohlensäurefreies Ammoniak vom Titer 0,00437 g. NH_3 im cm^3 benützt.

Ausführung der Synthese.

Zum Zwecke der Synthese wurden 7,09 g. NH_4VO_3 mit 1,44 g. MoO_3 innig gemischt, sodann 2,3 g. $NH_4H_2PO_4$ hinzufügt und unter Wasserzusatz nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade die 0,34 g. NH_3 entsprechende Ammoniaklösung, nämlich 78 cm^3, zugegeben. Das mattgelb gefärbte Gemenge wurde sodann auf dem heisssiedenden Wasserbade mittelst eines Glasstabes anhaltend umgerührt und durch diese Arbeitsweise schon nach einiger Zeit in Lösung gebracht. Die resultierende hellgelbe Flüssigkeit, deren Volum ca. 1000 cm^3 betrug, wurde hierauf auf die Hälfte abgedampft und nach dem Erkalten zur Krystallisation über konzentrierte Schwefelsäure gestellt.

Zusammensetzung des I. Anschusses.

Innerhalb 12 Stunden hatte sich aus dieser Lösung ein gelblichweisses Produkt in der Menge von 4 g. abgeschieden, das zunächst zwischen Filtrierpapier und später an der Luft getrocknet wurde.

Analysenergebnisse.

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,3246	0,06603	20,44	20,33
„	0,4019	0,08175	20,22	
P_2O_5	0,5437	0,00748	1,58	1,39
„	0,8200	0,01131	1,29	
V_2O_5	0,3248	0,25070	77,17	77,16
„	0,5382	0,41530	77,15	
MoO_3	0,3248	0,00367	1,23	1,12
„	0,5382	0,00608	1,02	

Molekularquotienten:

P_2O_5	:	$(NH_4)_2O$	:	V_2O_5	:	MoO_3
1,39		20,33		77,16		1,12
142		52		182,4		144
0,0097	:	0,3909	:	0,4230	:	0,0077
		1		1		

Man sieht aus diesen Analysenwerten, dass hier ein Ammoniumvanadat mit geringen Beimengungen von P_2O_5 und MoO_3 sich ausgeschieden hat.

Zusammensetzung des II. Anschusses.

Die auf dem Wasserbade auf ein Volum von 25 cm^3 eingeengte Mutterlauge nahm nach dem Erkalten eine tief dunkelrote Färbung an und ergab nach zweitägigem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure wenige schwarzglänzende, mikrokrystallinische Oktaeder, die durch Zentrifugieren von der anhaftenden Mutterlauge befreit und sodann auf Filtrierpapier an der Luft getrocknet wurden.

Analysenergebnisse.

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,2593	0,02354	9,08	9,07
"	0,3025	0,02747	9,06	
P_2O_5	0,6369	0,02656	4,17	4,17
"	0,7827	0,03264	4,17	
V_2O_5	0,5629	0,2746	48,79	48,78
"	0,3028	0,1477	48,77	
MoO_3	0,5629	0,1421	25,24	25,22
"	0,3028	0,07643	25,20	
H_2O	aus der Differenz berechnet			12,76

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
9,07		4,17		48,78		25,22		12,76
52		142		182,4		144		18
0,1744	:	0,02937	:	0,2674	:	0,1751	:	0,7089
5,94		1		9,10		5,96		24,14
6		1		9		6		24

Der Körper hat dementsprechend folgende Formel:

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 9\,V_2O_5,\ 6\,MoO_3 + 24\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden in %		
			I.	II.	im Mittel
$6\,(NH_4)_2O$	312	9,09	9,08	9,06	9,07
P_2O_5	142	4,18	4,17	4,17	4,17
$9\,V_2O_5$	1641,6	48,76	48,79	48,77	48,78
$6\,MoO_3$	864	25,23	25,24	25,20	25,22
$24\,H_2O$	432	12,74	12,72	12,80	12,76
	3391,6	100,00			100,00

Die nun verbleibende Mutterlauge erstarrte bei weiterem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure zu einem Gemenge von wenigen dunkelroten Krystallen und andern verschiedenen Produkten, die sich nicht voneinander trennen liessen.

Es geht aus diesen Ergebnissen hervor, dass man den gesuchten Körper

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ MoO_3 + x\,H_2O$$

auf diese Weise nicht direkt synthetisch erhalten kann. Vielmehr scheiden sich fast $^2/_3$ des eingetragenen Ammoniumvanadates wieder aus, und es bildet sich die Verbindung

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 9\,V_2O_5,\ 6\,MoO_3 + 24\,H_2O$$

und schliesslich ein Gemenge von mehreren Produkten, offenbar Vanadin- und Phosphormolybdaten oder Phosphorvanadaten, was ja auch nach dem nicht glatten Gelingen der Synthese vorauszusehen war.

Die Verbindung $6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 9\,V_2O_5,\ 6\,MoO_3 + 24\,H_2O$ ist noch nicht bekannt und gehört einer 15-Reihe an, von welcher bisher nur die folgenden Glieder dargestellt worden sind:

$$4\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 11\,MoO_3 + 37\,H_2O\ ^1),$$
$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 5\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 24\,H_2O\ ^2),$$
$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 27\,H_2O\ ^3).$$

[1]) Vergl. Jacoby, Dissertation Bern 1900, S. 25.
[2]) Vergl. Jacoby, Dissertation Bern 1900, S. 34.
[3]) Vergl. Hinsen, Dissertation Bern 1904, S. 31.

Eigenschaften des Körpers $6(NH_4)_2O$, P_2O_5, $9V_2O_5$, $6MoO_3$ + $24H_2O$ und Verhalten desselben gegen Reagentien.

Beim Lösen des Körpers in kaltem Wasser tritt Zersetzung ein, indem sich ein braunrotes Pulver ausscheidet, das jedoch bei gelindem Erwärmen wieder glatt in Lösung geht. Die konzentrierte Lösung zeigt eine schöne, tief dunkelrote Farbe, die nach allmählichem Zusatz von Wasser in gelbrot und schliesslich in hellgelb übergeht. Beim Umkrystallisieren zersetzt sich der Körper und bildet neben schwarzdunkeln, grossen Oktaedern hellgelbe und weissbraune Krystalle. Das spezifische Gewicht und die Löslichkeit im Wasser konnten wegen der geringen Ausbeute nicht mehr ermittelt werden.

Es sei hier noch in Kürze die Einwirkung verschiedener Reagentien auf die konzentrierte, wässerige Lösung beschrieben.

Eine kaltgesättigte Lösung von KCl ruft einen hellgefärbten Niederschlag hervor; $BaCl_2$ bewirkt eine lebhafte Fällung von einem rotgelben krystallinischen Produkt, neben dem sich nach einiger Zeit schwarze oktaedrische Krystalle bilden. HCl, H_2SO_4 und HNO_3 färben die Lösung in der Kälte hellgelb, beim Erwärmen dagegen wirken sie fast entfärbend. NH_3 färbt die Lösung grünlichgelb, während NaOH keinen sichtbaren Einfluss ausübt. $AgNO_3$ gibt einen prachtvoll schimmernden, opalisierenden Niederschlag, der beim Erwärmen mattgelb wird. $Pb(CH_3COO)_2$ bewirkt eine dunkelrote Fällung, $HgNO_3$ einen allmählich rotbraunen Niederschlag. H_2O_2 färbt tiefschwarz, beim Erwärmen hellgelb. Absoluter Alkohol gibt einen braunroten Niederschlag; Aether wirkt in keiner Weise ein.

Abschnitt II.

Versuch, die Verbindung $5(NH_4)_2O$, P_2O_5, $3V_2O_5$, MoO_3 nach $3(NH_4)_2O$, P_2O_5, V_2O_5, MoO_3 zu erhalten.

Da, wie oben ersichtlich, bei der versuchten Synthese nach

$$5(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3V_2O_5,\ MoO_3$$

ungefähr $^2/_3$ des eingetragenen Ammoniumvanadates sich wieder abgeschieden hatten, schien es von Interesse zu sehen, wie die Reaktion

verläuft, wenn man von vornherein auf die Komponenten nur $^1/_3$ der früher angewandten Gewichtsmenge von Ammoniumvanadat einwirken lässt. Das Ergebnis dieser Untersuchung soll hier des nähern beschrieben werden.

Die Formel lässt sich folgendermassen zerlegen:

$$7\,[2\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ MoO_3,\ 1/3\ 3\,\{(NH_4)_2O,\ V_2O_5\}]$$
$$= [14\,(NH_4)_2O,\ 7\,P_2O_5,\ 7\,MoO_3]\ 21/3\ \{(NH_4)_2O,\ V_2O_5\}$$
$$1\ \text{Mol.}\ [3\,(NH_4)_2O,\ 7\,MoO_3,\ 4\,H_2O]$$
$$+\ 7\ \text{Mol.}\ [(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 2\,H_2O]$$
$$+\ 7\ \text{Mol.}\ [(NH_4)_2O,\ V_2O_5]$$
$$+\ 4\ \text{Mol.}\ [(NH_4)_2O].$$

Demgemäss geschah die

Ausführung der Synthese

wie folgt:

In einen Literkolben wurden 250 cm³ warmes Wasser gegeben und sodann langsam 16,41 g. Ammoniumvanadat eingetragen, hierauf 12,36 g. Ammoniummolybdat und 14,5 cm³ Ammoniaklösung vom spezifischen Gewicht 0,959 (entsprechend 1,36 g. NH_3) hinzugefügt. Schliesslich wurden noch 16,10 g. primäres Ammoniumphosphat eingetragen.

Das Gemenge von einer dunkelgelben Färbung wurde unter allmählichem Zusatz von warmem Wasser auf dem heisssiedenden Wasserbade eine zeitlang erhitzt, worauf eine klare mattgelbe Lösung entstand, die beim Erkalten dunkelrot wurde. Die etwa 500 cm³ betragende Flüssigkeit wurde auf die Hälfte eingedampft und nach dem Erkalten zur Krystallisation über konzentrierte Schwefelsäure gestellt.

Auch hier schied sich nach eintägigem Stehen Ammoniumvanadat mit geringen Beimengungen von Phosphor in der Menge von 4 g. ab. Aus der auf ein Volum von 150 cm³ eingeengten Mutterlauge krystallisierte über konzentrierter Schwefelsäure innerhalb zwölf Stunden ein Gemenge von schwarzen und hellern Krystallen aus, die nicht voneinander getrennt werden konnten. Das Filtrat hingegen ergab nach weiterem Einengen über konzentrierter Schwefelsäure in ganz geringer Menge ein mikrokrystallinisches, zimmetrot gefärbtes Produkt, das unter dem Mikroskop als absolut homogen sich erwies.

Dasselbe wurde zunächst zwischen Fliesspapier von der anhaftenden Mutterlauge abgepresst und später auf Ton an der Luft getrocknet.

Die Analyse desselben führte zu folgenden Werten:

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,4893	0,05284	10,80	10,79
„	0,3459	0,03723	10,79	
P_2O_5	0,8752	0,04788	5,47	5,46
„	0,6527	0,03557	5,45	
V_2O_5	0,6527	0,28720	44,00	44,00
„	0,8752	0,38510	44,00	
MoO_3	0,6527	0,1823	27,94	27,95
„	0,8752	0,2447	27,96	
H_2O	aus der Differenz berechnet			11,80

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
10,79		5,46		44,00		27,95		11,80
52		142		182,4		144		18
0,2075	:	0,03845	:	0,2412	:	0,1941	:	0,6556
5,39		1		6,27		5,04		17,05

Dies entspricht der Formel

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_3O_5,\ 6\,V_2O_5\ 5\ MoO_3 + 17\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$5\,(NH_4)_2O$	260	10,57	10,79
P_2O_5	142	5,44	5,46
$6\,V_2O_5$	1094,4	43,99	44,00
$5\,MoO_3$	720	28,00	27,95
$17\,H_2O$	306	12,00	11,80
	2522,4	100,00	100,00

Aus der über konzentrierter Schwefelsäure weiter eingeengten Mutterlauge konnte kein einheitliches Produkt mehr isoliert werden; vielmehr schied sich aus derselben ein Gemisch von hellen und dunkeln Krystallen ab, und schliesslich erstarrte die Flüssigkeit zu einem grünlichgelben, sirupösen Krystallbrei.

Man ersieht aus dem Resultat dieses Versuches, dass bei Anwendung von nur $^1/_3$ der früher (im ersten Versuch) benutzten Gewichtsmenge Ammoniumvanadat die Umsetzung der eingetragenen Komponenten in der Weise beeinflusst wird, dass neben der Bildung von Zersetzungsprodukten der Körper

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 5\,MoO_3 + 17\,H_2O$$

in Form eines krystallinischen, zimmetrot gefärbten Pulvers entsteht.

Diese Verbindung ist bisher noch nicht erhalten worden und stellt überhaupt mit der Totalsumme ihres Vanadinmolybdänmoleküls = 11, eine neue Reihe der Phosphorvanadinmolybdate dar, von welchen bis jetzt nur die 14-Reihe als die niedrigste bekannt gewesen ist.

Abschnitt III.

a) Versuch der Synthese eines Körpers $5\,(NH_4)_2O$, P_2O_5, $3\,V_2O_5$, $3\,MoO_3$.

Die Formel lässt sich in $3\,[(NH_4)_2O,\ V_2O_5] + 2\,[NH_4H_2PO_4] + 3\,MoO_3 + (NH_4)_2O$ zerlegen.

Dementsprechend wurde die

Ausführung der Synthese

unter Anwendung der auf Seite 17 angegebenen Ausgangsmaterialien folgendermassen bewerkstelligt:

71,24 g. NH_4VO_3 wurden unter Zusatz von warmem Wasser in einen Dreiliterkolben gebracht und mit 23,01 g. primärem Ammoniumphosphat recht innig gemischt, wobei das Gemenge eigelb gefärbt wurde. Hierauf wurden 43,20 g. Molybdäntrioxyd und schliesslich die den 3,41 g. NH_3 entsprechende Menge Ammoniaklösung, nämlich 34,92 cm^3 vom spezifischen Gewicht 0,959, hinzugefügt, wobei unter starkem Umschütteln des Kolbeninhaltes die Flüssigkeit

dunkelrot zu werden begann. Die Mischung ergab nach mehrstündigem Erhitzen des Kolbeninhaltes auf einem siedenden Wasserbade, unter Benutzung eines Rückflusskühlers zur Verhütung jedes Ammoniakverlustes, und nach dessen mehrmaligem heftigem Umschütteln eine klare dunkelrote Lösung, deren Volum etwa 2500 cm^3 betrug. Die Flüssigkeit wurde sodann auf ungefähr 500 cm^3 auf dem Wasserbade bei mässiger Temperatur abgedampft und über konzentrierte Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt.

Es schieden sich beim Abkühlen gut ausgebildete, dunkelrote Oktaeder neben hellen kleinkörnigen Krystallen ab. Durch Zusatz von Wasser und Erwärmen auf dem Wasserbade brachte man die dunkeln Krystalle in Lösung, filtrierte ab und dampfte auf das ursprüngliche Volumen wieder ein, worauf sich wieder ein gleiches Gemenge ausschied, mit dem oben genannte Arbeitsweise wiederholt wurde. Sodann wurde ein rein dunkles Produkt erhalten.

Die hellen kleinern Krystalle wurden von der anhaftenden Mutterlauge zunächst zwischen Fliesspapier, sodann auf Ton an der Luft, die dunkeln durch Zentrifugieren von der Mutterlauge befreit und sodann mittelst Fliesspapier getrocknet.

Anslysenwerte der hellen Krystalle.

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,2032	0,04286	21,09	21,08
„	0,3286	0,06924	21,07	
P_2O_5	0,7826	0,00829	1,08	1,04
„	0,5628	0,00574	1,00	
V_2O_5	0,5628	0,42110	74,82	74,82
„	0,4520	0,33820	74,83	
MoO_3	0,4520	0,01356	3,00	3,01
„	0,5628	0,01700	3,02	

Wie aus diesen Analysenresultaten ersichtlich ist, hat sich auch hier, gleich den beiden ersten oben genannten Versuchen, zunächst Ammoniumvanadat ausgeschieden, dem geringe Mengen von Phosphor und Molybdän beigemischt sind.

Zusammensetzung der dunkeln Krystalle.

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,3352	0,03043	9,09	9,07
„	0,3423	0,03101	0,05	
P_5O_5	1,1002	0,04312	3,95	3,93
„	0,6529	0,02573	3,91	
V_2O_5	0,6529	0,2634	40,35	40,33
„	0,4292	0,1731	40,32	
MoO_3	0,6529	0,2120	32,56	32,47
„	0,4292	0,1393	32,39	
H_2O	aus der Differenz berechnet			14,20

Molekularverhältnisse:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
9,07		3,93		40,33		32,47		14,20
52		142		182,4		144		18
0,1744	:	0,02768	:	0,2211	:	0,2255	:	0,7889
6,30		1		7,99		8,14		28,21

Dem Körper kommt die Formel

$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 8\,MoO_3,\ 28\,H_2O$ zu.

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$6\,(NH_4)_2O$	312	8,75	9,07
P_2O_5	142	3,97	3,93
$8\,V_2O_5$	1459,2	40,88	40,33
$8\,MoO_3$	1152	32,28	32,47
$28\,H_2O$	504	14,12	14,20
	3569,2	100,00	100,00

Die sich sodann bildenden Anschüsse waren nicht mehr homogen. Mit zunehmender Konzentration nahmen die Mengen der roten Krystalle

immer mehr ab und es bildeten sich neben verschiedenen Gemengen von dunkeln, hellen und roten Krystallen noch nadelförmige Produkte, offenbar Phosphormolybdate, was ja auf Grund der Analysenergebnisse leicht verständlich ist.

Die Ergebnisse dieses Versuches würden sich demnach kurz dahin zusammenfassen lassen, dass, sucht man in der oben beschriebenen Weise auf

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 3\,MoO_3$$

zu synthetisieren, neben der Abscheidung von Ammoniumvanadat und der Bildung von verschiedenen Gemengen ein Körper erhalten wird, der die Zusammensetzung von

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5\ 8\,MoO_3 + 28\ H_2O \text{ hat.}$$

Diese Verbindung ist noch nicht bekannt und gehört einer 16-Reihe an, von der bisher die folgenden Glieder dargestellt worden sind:

$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 13\,MoO_3 + 26$ aq. [1])
$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 13\,MoO_3 + 30$ aq. [2])
$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 39$ aq. [3])
$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 24$ aq. [4])
$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 9\,MoO_3 + 28$ aq. [5])
$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 30$ aq. [6])
$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 33$ aq. [7])

Es liegt hier jedoch die Frage nahe, ob der bei diesem Versuche gewonnene Körper ausschliesslich bei Einhaltung der oben genannten Arbeitsweise sich bildet oder unter allen Umständen, auch bei Anwendung von andern Arbeitsbedingungen zu erhalten ist. Um dies zu ermitteln, sah man sich veranlasst, zunächst unter strenger Anlehnung an die auf Seite 24 gemachten Angaben eine

[1]) Lahrmann, Dissertation Bern 1904, S. 51.
[2]) Lahrmann, Dissertation Bern 1904, S. 39, 42.
[3]) Lahrmann, Dissertation Bern 1904, S. 49.
[4]) Lahrmann, Dissertation Bern 1904, S. 35, 38.
[5]) Hinsen, Dissertation Bern 1904, S. 11, 12.
[6]) Vergl. I. Anschuss unter Abschnitt IX hiernach.
[7]) Vergl. II. Anschuss unter Abschnitt IX hiernach.

b) Wiederholung der versuchten Synthese $5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 3\,MoO_3$

anzustellen, um zu sehen, ob überhaupt das sich hier ergebene Resultat ein beständiges und konstantes oder etwa ein von den Versuchsbedingungen abhängiges ist.

Das Ergebnis dieser Untersuchung lässt jedoch das erstere als unbedingt fraglos erscheinen. Wie dort, zeigte sich auch hier die gleiche Folge der auskrystallisierten Produkte, indem in derselben Reihenfolge neben der Abscheidung von Ammoniumvanadat die Bildung von vorzüglich ausgebildeten dunkelroten Oktaedern erfolgte, die in Farbe und Krystallform den früher im ersteren Versuch erhaltenen vollkommen glichen.

Infolge der auffallenden Uebereinstimmung der beiden Versuche in ihrer Bildungsweise wurden die dunkeln Krystalle lediglich auf das Verhältnis von V_2O_5 : MoO_3 untersucht und von den andern Bestimmungen Umgang genommen.

Resultate der Analyse:

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
V_2O_5	0,5782	0,2255	30,00	39,05
„	0,7823	0,3059	39,10	
MoO_3	0,5782	0,1885	32,60	32,50
„	0,7823	0,2535	32,40	

Es liegt also hier unleugbar derselbe Körper vor.

Aus der Mutterlauge schied sich das gleiche oben erwähnte Gemenge ab und schliesslich krystallisierten nadelförmige Produkte von Phosphormolybdaten aus.

Ist aber somit die Beständigkeit und Konstanz des erhaltenen Körpers bei diesen und denselben Arbeitsbedingungen bewiesen, so erscheint es möglich, dass bei einer etwaigen Abänderung in der Darstellung eine andere Verbindung, als sie hier entstanden ist, sich bilden könnte.

Es wurde daher versucht, die

c) Nochmalige synthetische Darstellung der Verbindung $5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 3\,MoO_3$

in der Weise zu modifizieren, dass man die resultierende dunkelrote Lösung nicht mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade, sondern durch starkes Kochen unter Abdestillation des Wassers auf ein Volum von ungefähr 500 cm^3 einzudampfen suchte. Bei dieser Arbeitsweise, wo ja das Entweichen von Ammoniak fast unvermeidlich ist, wäre es doch möglich, dass die Umsetzung der aufeinander einwirkenden Komponenten eine andere als in den ersteren Versuchen ist.

In der Tat trat auch hierdurch eine Aenderung bei der Bildung der Stoffe ein, indem hier im Gegensatz zu den beiden ersten Versuchen zunächst kein Gemenge von hellen und dunkeln Krystallen, sondern sogleich durchwegs reine, gut ausgebildete, dunkelrot glänzende Oktaeder auskrystallisierten, deren Analyse zu folgenden Werten führte:

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,2470	0,02174	8,80	8,79
„	0,2345	0,02059	8,78	
V_2O_5	0,3654	0,14590	39,92	39,91
„	0,4582	0,18290	39,90	
MoO_3	0,4582	0,14700	32,12	32,07
„	0,3654	0,11720	32,02	

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	V_2O_5	:	MoO_3
8,79		39,91		32,07
52		182,4		144
0,1691	:	0,2188	:	0,2226
6		8		8

Auch hier hat sich somit die Verbindung von der Zusammensetzung

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 8\,MoO_3 + x\,H_2O$$

gebildet, und es ist somit bewiesen, dass auch andere Versuchsbedingungen auf die Entstehung des Körpers als solchen keinen merklichen Einfluss ausüben, was nur darauf hindeutet, dass dessen Säurekomplex ein durchaus beständiger und konstanter ist.

Die Mutterlauge zerfiel bei weiterem Einengen auch hier in ein Gemenge von hellen, dunkeln und roten Krystallen und schliesslich schieden sich die gelben Nadeln von Phosphormolybdaten ab, wie sie bei den beiden ersten Versuchen erhalten worden waren.

d) Umsetzung der vereinigten Mutterlaugen mit Kaliumchlorid.

Die Mutterlaugen der drei Versuche, die zusammen etwa 60 cm^3 betrugen, wurden mit dem gleichen Volum kaltgesättigter Kaliumchloridlösung versetzt. Nach eintägigem Stehen schied sich in ganz geringer Menge ein Gemisch von verschiedenen Produkten ab, bestehend aus hellgelben und hellroten Krystallflittern, das abfiltriert wurde. Die weitere Mutterlauge, in der P_2O_5, V_2O_5 und MoO_3 nachgewiesen worden war, wurde diesmal mit soviel absolutem Alkohol versetzt, bis eben ein bleibender Niederschlag entstand und zur weiteren Krystallisation gestellt.

Aus dieser krystallisierten nach mehrtägigem Stehen Kaliumphosphorvanadat in Form eines rotbraunen Pulvers und nach mehrwöchigem Stehen Phosphormolybdat in schönen, grossen, gelben Krystallen.

Abschnitt IV.

Eigenschaften der Verbindung $6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 8\,MoO_3 + 28\,H_2O$.

a) Verhalten beim Umkrystallisieren.

Zum Zwecke der Umkrystallisation wurden 15 g. des Körpers auf dem warmen Wasserbade in 50 cm^3 Wasser gelöst und zur Krystallisation über konzentrierte Schwefelsäure gestellt.

I. Anschuss.

Dunkelrote Krystalle von bekanntem Aussehen.

Analysenergebnisse:

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,4708	0,04072	8,68	8,64
„	0,3284	0,02842	8,60	
P_2O_5	0,8592	0,03170	3,69	3,69
„	0,9023	0,03330	3,68	
V_2O_5	0,5782	0,23390	40,63	40,42
„	0,3314	0,13400	40,21	
MoO_3	0,3314	0,11130	33,80	33,60
„	0,5782	0,19430	33,40	
H_2O	aus der Differenz berechnet			13,65

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
8,64		3,69		40,42		33,60		13,65
52		142		182,4		144		18
0,1661	:	0,2789	:	0,2216	:	0,2326	:	0,7583
5,69		1		7,96		8,42		27,19

Der Körper hat somit die Zusammensetzung

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 8\,MoO_3 + 27\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden in %		
			I.	II.	im Mittel
$6\,(NH_4)_2O$	312	8,66	8,68	8,60	8,64
P_2O_5	142	3,68	3,69	3,68	3,69
$8\,V_2O_5$	1459,2	40,39	40,63	40,21	40,42
$8\,MoO_3$	1152	33,58	33,80	33,40	33,60
$27\,H_2O$	486	13,68			13,65
	3551,2	99,99			100,00

Bis auf den Wassergehalt, der um 1 Molekül abgenommen hat, stimmt demnach dieses erste Produkt der Umkrystallisation mit dem Ausgangsmaterial überein.

II. Anschuss. — Analysenresultate.

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,3413	0,02787	8,40	8,30
„	0,2314	0,01910	8,20	
P_2O_5	0,7845	0,02362	3,99	3,78
„	0,8920	0,03381	3,57	
V_2O_2	0,5177	0,19920	38,47	38,48
„	0,4798	0,18450	38,49	
MoO_3	0,5177	0,17250	33,32	33,31
„	0,4799	0,15980	33,30	
H_2O	aus der Differenz berechnet			16,13

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
8,30		3,78		38,48		33,31		16,13
52		142		182,4		144		18
0,1596	:	0,02662	:	0,2110	:	0,2312	:	0,8961
5,99		1		7,96		8,89		33,89

Der Körper hat also die folgende Formel:

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 9\,MoO_3 + 34\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$6\,(NH_4)_2O$	312	8,25	8,30
P_2O_5	142	3,72	3,78
$8\,V_2O_5$	1459,2	38,50	38,48
$9\,MoO_3$	1296	33,42	33,21
$34\,H_2O$	612	16,12	16,13
	3821,2	100,01	100,00

Diese Verbindung ist noch nicht bekannt.

Daraus geht hervor, dass der Körper

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 8\,MoO_3,\ +\ 28\,H_2O$$

sich zum Teil in wässeriger Lösung zersetzt, und zwar in die molybdänreichere Verbindung

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 9\,MoO_3\ +\ 34\,H_2O$$

übergeht, also in der Mutterlauge vanadinreichere Produkte vorhanden sein müssen.

Dieselbe bestand denn auch aus einem Gemisch von hellen und dunkeln Krystallen, die nicht getrennt werden konnten.

b) Umsetzung des Körpers $6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 8\,MoO_3\ +\ 28\,H_2O$ mit Kaliumchlorid.

15 g. des Salzes wurden mit 100 cm^3 Wasser in eine Schüttelflasche gebracht. Da sich nach dreistündigem Schütteln noch nicht alles gelöst hatte, fügte man noch 30 cm^3 Wasser hinzu, schüttelte abermals und filtrierte dann in einen trockenen Kolben ab. 1 cm^3 der so bei 20° erhaltenen kaltgesättigten Lösung enthielt 0,1184 g. der wasserhaltigen Verbindung.

Es wurden nun 100 cm^3 der so bereiteten wässerigen Lösung des Körpers mit dem gleichen Volumen kaltgesättigter Kaliumchloridlösung versetzt. Sofort schied sich ein schönes, ziegelrotes Pulver aus, das abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet wurde. Die Analyse desselben führte zu folgenden Resultaten:

(Siehe Tabelle Seite 34, oben.)

Molekularquotienten:

K_2O	:	$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
17,34		0,77		3,53		35,32		31,66		11,38
94,3		52		142		182,4		144		18
0,1839	:	0,01481	:	0,02489	:	0,1937	:	0,2199	:	0,6322
7,30		0,6		1		7,89		8,84		25,20

(Siehe Seite 33)

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
K_2O	0,3109	0,05425	17,45	17,34
„	0,5744	0,09897	17,23	
$(NH_4)_2O$	0,4401	0,00374	0,85	0,77
„	0,3282	0,00226	0,69	
P_2O_5	0,9688	0,03430	3,54	3,53
„	0,8260	0,02908	3,52	
V_2O_5	0,4770	0,16950	35,53	35,32
„	0,5272	0,18510	35,11	
MoO_3	0,4770	0,15140	31,75	31,66
„	0,5272	0,16640	31,57	
H_2O	aus der Differenz berechnet			11,38

Der Körper hatte die Zusammensetzung:

$$7\,K_2O,\ (NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 9\,MoO_3 + 25\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$7\,K_2O$	660,1	16,90	17,34
$(NH_4)_2O$	52	1,02	0,77
P_2O_5	142	3,52	3,53
$8\,V_2O_5$	1459,2	35,45	35,32
$9\,MoO_3$	1296	31,73	31,66
$25\,H_2O$	450	11,39	11,38
	4059,3	100,01	100,00

Die hier erhaltene Verbindung, die den gleichen Gesamtsäurekomplex wie das zweite Umkrystallisationsprodukt von

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 8\,MoO_3 + 28\,H_2O$$

hat, ist noch nicht bekannt und würde in die 17-Reihe gehören, die bis jetzt noch nicht dargestellt worden ist.

Die Mutterlauge erstarrte zu einem Gemenge von wenigen roten Krystallen und Ammonium- und Kaliumchlorid.

c) Umsetzung des Körpers $6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 8\,MoO_3 + 28\,H_2O$ mit Baryumchlorid.

100 cm³ der in oben beschriebener Weise dargestellten wässerigen Lösung der Verbindung wurden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit der vierfachen Menge 10 % wässeriger Baryumchloridlösung, also 800 cm³, versetzt.

Es entstand sofort ein hellgelber, anscheinend amorpher Niederschlag, den man sogleich abzufiltrieren suchte. Während des Filtrierens mengte sich diesem noch ein spezifisch schwereres, dunkelrotes Produkt bei, bestehend aus kleinkernigen Krystallen. Beide konnten durch mehrmaliges Schlemmen mit der durch Filtration geklärten Mutterlauge voneinander getrennt werden.

Aus der Mutterlauge, die der freiwilligen Verdunstung an der Luft überlassen worden war, konnten noch weitere zwei Anschüsse von kleinen, dunkelrot glänzenden Krystallen isoliert werden, die gleich dem ersteren erhaltenen dunkelroten Produkt in Wasser schwer löslich sind.

Der hellgelbe Niederschlag erwies sich als ein Baryumphosphorvanadat, dem auch eine Spur MoO_3 beigemengt war.

1. Analyse des sofort auskrystallisierten dunkelroten Produktes.

Ergebnis.

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$6\,(NH_4)_2O$	0,5490	0,00148	0,27	0,28
„	0,6223	0,00180	0,29	
BaO	0,6266	0,12190	19,45	19,52
„	0,7485	0,14670	19,60	
P_2O_5	0,6266	0,01604	2,56	2,54
„	0,7485	0,01886	2,52	
V_2O_5	0,6266	0,20480	32,68	30,69
„	0,7485	0,24470	32,69	
MoO_3	0,6266	0,16200	25,86	25,83
„	0,7485	0,19390	25,90	
H_2O	aus der Differenz berechnet			19,42

Molekularquotienten:

BaO	:	$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
19,52		0,28		2,54		32,69		25,83		19,42
153,4		52		142		182,4		144		18
0,1272	:	0,00538	:	0,01792	:	0,1792	:	0,1801	:	1,072
7,10		0,30		1		10		10		59,94

Der Körper hat somit die Formel

$$7\,BaO,\ P_2O_5,\ 10\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 60\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
7 BaO	1073,8	19,32	19,52
P_2O_5	142	2,55	2,54
10 V_2O_5	1824	32,81	32,69
10 MoO_3	1440	25,90	25,83
60 H_2O	1080	19,42	19,42
	5559,8	100,00	100,00

Der Körper ist bis jetzt unbekannt und gehört der 20-Reihe an, von der bisher schon einige Glieder dargestellt worden sind. [1])

2. Analyse der aus der Mutterlauge abgeschied.. dunkelrot glänzenden Krystalle.

a) Ergebnis des I. Anschusses.

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,5574	0,00039	0,07	0,06
„	0,5824	0,00029	0,05	
BaO	0,6786	0,13020	19,20	19,15
„	0,7285	0,13600	19,10	
P_2O_5	0,6786	0,01697	2,50	2,50
„	0,7285	0,01829	2,51	
V_2O_5	0,6786	0,22250	32,79	32,80
„	0,7285	0,23900	32,82	
MoO_3	0,6786	0,17380	25,61	25,54
„	0,7285	0,18560	25,47	
H_2O	aus der Differenz berechnet			20,01

[1]) Vergl. Hinsen, Dissertation Bern 1904, Tabelle.

Molekularquotienten:

BaO	:	$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
19,15		0,06		2,50		32,79		25,54		20,01
153,4		52		142		182,4		144		18
0,1247	:	0,0011	:	0,01760	:	0,1797	:	0,1774	:	1,1116
7,09		0,06		1		10,21		10,08		63,10

Der Körper hat dementsprechend die Zusammensetzung

$$7\,BaO,\ P_2O_5,\ 10\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 63\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
7 BaO	1073,8	19,21	19,15
P_2O_5	142	2,52	2,50
10 V_2O_5	1824	32,52	32,79
10 MoO_3	1440	25,65	25,54
63 H_2O	1134	20,10	20,01
	5613,8	100,00	100,00

Die Verbindung stimmt also bis auf den Wassergehalt mit dem zuerst erhaltenen Produkt überein.

Der zweite Anschuss bestand aus einem Gemenge von dunkeln und hellen Krystallen, die nicht voneinander getrennt werden konnten.

b) Ergebnis des III. Anschusses.

Angewandte Substanz		Gefunden:		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
BaO	0,8691	0,1754	20,18	20,17
„	0,7526	0,1577	20,16	
P_2O_5	0,8691	0,0249	2,87	2,78
„	0,7526	0,0202	2,69	
V_2O_5	0,8691	0,2842	32,70	23,61
„	0,7526	0,2477	32,52	
MoO_3	0,8691	0,2224	25,59	25,49
„	0,7526	0,1911	25,39	
H_2O	aus der Differenz berechnet			18,95

Molekularquotienten:

BaO	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
20,17		2,78		32,61		25,49		18,95
153,4		142		182,4		144		18
0,1315	:	0,01958	:	0,1788	:	0,1770	:	1,0530
6,82		1		8,85		9,04		53,77

Der Körper hat somit die Formel

$$7\,BaO,\ P_2O_5,\ 9\,V_2O_5,\ 9\,MoO_3 + 54\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
7 BaO	1073,8	20,21	20,17
P_2O_5	142	2,77	2,78
$9\,V_2O_5$	1691,6	32,63	32,61
$9\,MoO_3$	1296	25,39	25,49
$54\,H_2O$	972	18,98	18,95
	5125,4	99,98	100,00

Hier sinkt also der Säurekomplex der Verbindung herunter, indem das Verhältnis von V_2O_5 : MoO_3 nicht 10 : 10, wie bei den beiden frühern Produkten, sondern 9 : 9 ist. Der Basisgehalt ist hingegen auch hier ein konstanter.

Auch dieser Körper ist bis jetzt unbekannt und gehört der 18-Reihe an, von der ebenfalls schon einige Glieder dargestellt worden sind. [1])

Die Hauptergebnisse von Abschnitt b) und c) lassen sich dahin zusammenfassen, dass entsteht aus

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 8\,MoO_3 + 28\,H_2O,$$

mit KCl : $7\,K_2O,\ (NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 9\,MoO_3 + 25\,H_2O,$

mit $BaCl_2$: $7\,BaO,\ P_2O_5,\ 10\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 60\,H_2O,$

$7\,BaO,\ P_2O_5,\ 10\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 63\,H_2O,$

$7\,BaO,\ P_2O_5,\ 9\,V_2O_5,\ 9\,MoO_3 + 54\,H_2O.$

[1]) Vergl. Hinsen, Dissertation Bern 1904, Tabelle.

d) Allgemeine Eigenschaften des Körpers $6(NH_4)_2O$, P_2O_5, $8V_2O_5$, $8MoO_3 + 28H_2O$.

Die Lösung des Körpers hat eine schöne, tief dunkelrote Farbe. Sie enthält in kaltgesättigter, wässeriger Lösung bei 20° in 1 cm^3 0,1184 g. der wasserhaltigen Verbindung, was durch eine Vanadinbestimmung in einem gemessenen Volumen ermittelt wurde. Die Lösung hat bei 20° das spezifische Gewicht 1,059. Das spezifische Gewicht des Körpers, in Benzol bestimmt, beträgt bei 23° 2,670.

Abschnitt V.

Versuch, die Verbindung $6(NH_4)_2O$, P_2O_5, $8V_2O_5$ $8MoO_3$ direkt zu synthetisieren.

Man benutzte die folgenden Ausgangsmaterialien: a) Saures Ammoniumvanadat, b) Phosphormolybdänsäure, c) Ammoniumparamolybdat, d) Primäres Ammoniumphosphat und e) Ammoniaklösung.

Das saure Ammoniumvanadat wurde auf folgende Weise dargestellt:

Eine warmgesättigte klare Lösung von umkrystallisiertem normalem Ammoniumvanadat wurde mit Essigsäure angesäuert, bis die entstehende Rotfärbung nicht mehr intensiver wurde und nach dem Erkalten so lange mit 96% Alkohol versetzt, bis der sich bildende Niederschlag von saurem Vanadat nicht mehr in Lösung ging. Dieser wurde nach dem Absetzen vor der Pumpe abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und sodann auf Filtrierpapier an der Luft getrocknet.

Das prachtvoll orangerot gefärbte Pulver hatte folgende Zusammensetzung:

Ergebnis.

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,3165	0,04146	13,10	13,10
V_2O_5	0,2854	0,22760	79,75	79,75
H_2O	aus der Differenz berechnet			7,15

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	V_2O_5	:	H_2O
13,10		79,75		7,15
52		182,4		18
0,2519	:	0,4372	:	0,3972
4		7		6

Die wässerige Phosphormolybdänsaure bestand aus P_2O_5, 17 MoO_3 und enthielt im cm^3 0,029704 g. Die Ammoniaklösung hatte den Gehalt von 0,004399 g. NH_3 in einem cm^3.

Die Formel der gesuchten Verbindung wurde folgendermassen zerlegt:

$$
\begin{aligned}
&7\,[6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 8\,MoO_3] \\
&= 42\,(NH_4)_2O,\ 7\,P_2O_5,\ 56\,V_2O_5,\ 56\,MoO_3 \\
&= 8\,[4\,(NH_4)_2O,\ 7\,V_2O_5 + 6\,H_2O] \\
&+ 3\,[P_2O_5,\ 17\,MoO_3] \\
&+ 5/7\,[3\,(NH_4)_2O,\ 7\,MoO_3 + 4\,H_2O] \\
&+ 4\,[(NH_4)_2O,\ P_2O_5 + 2\,H_2O] \\
&+ 3\,6/7\,[(NH_4)_2O].
\end{aligned}
$$

Demgemäss geschah die

Ausführung der Synthese

wie folgt:

In einen Literkolben wurden unter Zusatz von kaltem Wasser 12,74 g. saures Ammoniumvanadat und 261,6 cm^3 der wässerigen Phosphormolybdänsäure (entsprechend 7,77 g. P_2O_5, 17 MoO_3) gebracht, hierauf 0,88 g. Ammoniummolybdat eingetragen, sodann 0,92 g. primäres Ammoniumphosphat zugefügt. Schliesslich wurde noch die berechnete Menge Ammoniaklösung, nämlich 29,92 cm^3 (entsprechend 0,13 g. NH_3) hinzugesetzt.

Das hellgelb gefärbte, etwa 800 cm^3 betragende Gemenge wurde hierauf auf dem siedenden Wasserbade eine Stunde lang erhitzt, wodurch alles mit einer tief dunkelroten Farbe in Lösung ging. Die so erhaltene klare Flüssigkeit wurde sodann auf dem Wasserbade auf ungefähr 70 cm^3 eingedampft und nach dem Erkalten zur Krystallisation über konzentrierte Sckwefelsäure gestellt.

Ueber Nacht hatten sich wenige grosse, dunkelrote, fast schwarze oktaedrische Krystalle ausgeschieden, die mit kleineren, in Farbe und Krystallform aber gleichen Krystallen vermengt waren. Beide Produkte

wurden durch Abschleudern von der Mutterlauge befreit, zwischen Filtrierpapier getrocknet und auf mechanischem Wege voneinander getrennt.

Wegen der geringen Menge konnten die kleinern Krystalle nicht analysiert werden.

Die Analyse der grösseren führte zu folgenden Werten:

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,5726	0,04792	8,37	8,36
„	0,4325	0,03611	8,35	
P_2O_5	0,1430	0,04492	3,93	3,92
„	0,8424	0,03294	3,91	
V_2O_5	0,5871	0,23490	40,01	40,01
„	0,4523	0,18090	40,01	
MoO_3	0,5871	0,19460	33,15	33,23
„	0,4523	0,15070	33,31	
H_2O	aus der Differenz berechnet			14,48

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
8,36		3,92		40,01		33,23		14,48
52		142		182,4		144		18
0,1608	:	0,2761	:	0,2194	:	0,2308	:	0,8045
5,82		1		7,94		8,25		29,14

Der Körper hat also die Zusammensetzung

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 8\,MoO_3 + 29\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$6\,(NH_4)_2O$	312	9,39	8,36
P_2O_5	142	3,95	3,92
$8\,V_2O_5$	1459,2	40,18	40,01
$8\,MoO_3$	1152	32,98	33,23
$29\,H_2O$	522	14,50	14,48
	3587,2	100,00	100,00

Wie aus diesen Resultaten ersichtlich ist, lässt sich also die Verbindung

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 8\,MoO_3$$

unter Benutzung der oben erwähnten Ausgangsmaterialien glatt synthetisieren. Dass sie hierbei mit 29 Molekülen H_2O, also mit einem Molekül H_2O mehr auskrystallisiert, als sie aus der Synthese nach

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 3\,MoO_3$$

erhalten worden ist, spielt dabei keine Rolle; denn die Menge des Krystallisationswassers wird offenbar stets von der Konzentration der zur Krystallisation gestellten Flüssigkeit und von der Temperatur abhängig sein.

Aus der Mutterlauge, die auf ein Volum von ungefähr 30 cm^3, bezw. bis zur vollständigen Trocknis über konzentrierter Schwefelsäure eingeengt worden war, wurden noch weitere zwei Anschüsse erhalten, von denen der erstere ebenfalls aus einem Gemenge von kleineren und prachtvoll grossen, dunkelrot glänzenden Oktaedern bestand, während die Krystalle des zweiten durchwegs gleich gross und den grösseren Oktaedern des ersten Anschusses analog waren.

Im Hinblick auf die glatte Synthese der Verbindung, wie sie durch das Analysenergebnis des ersten Anschusses vollauf bewiesen ist, wurde von einer Analyse der weiteren Anschüsse an dieser Stelle Umgang genommen.

Abschnitt VI.

Versuch einer Synthese des Körpers nach $5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 6\,MoO_3$.

In gleicher Weise wie bei den vorher auf Seite 17 und 24 beschriebenen Synthesen wurden gemäss der Zerlegbarkeit der Formel in $3\,|(NH_4)_2O,\ V_2O_5| + 2\,|NH_4H_2PO_4| + 6\,MoO_3 + (NH_4)_2O$ die berechneten Mengen dieser Körper zusammengebracht und dabei wie oben angegeben verfahren.

Es wurden 70,36 g. reines, umkrystallisiertes Ammoniumvanadat, 23 g. primäres Ammoniumphosphat, die den 3,4 g. NH_3 entsprechende Menge Ammoniaklösung, nämlich 60 cm^3 vom spezifischen Gewicht 0,976 und 86,4 g. Molybdäntrioxyd in einen 5 Liter fassenden Kolben unter Zusatz von warmem Wasser gebracht.

Das Gemenge von eigelber Färbung wurde sodann tüchtig umgeschüttelt und unter Verwendung eines Rückflusskühlers auf dem heissen Wasserbade erwärmt, wobei es nach einiger Zeit in dunkelrot überging. Eine klare, tief dunkelrote Lösung des Gemisches liess sich jedoch erst nach einer geraumen Zeit erzielen. Es hatte sich nämlich auf dem Boden des Kolbens ein weissgelbes Produkt in Gestalt eines festen Klumpens angesammelt, das offenbar aus schwerlöslichem Molybdäntrioxyd bestand [1]), und das nur dadurch in Lösung zu bringen war, dass man den Kolbeninhalt von Zeit zu Zeit mit warmem Wasser verdünnte und die ganze Flüssigkeit heftig durchschüttelte, um die ungelösten Teile auf den ganzen Kolbeninhalt zu verteilen und dadurch deren Lösung zu fördern.

Die schliesslich erhaltene tief dunkelrote Lösung von etwa 4000 cm^3 wurde auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft und in einen säurefreien Raum zur Krystallisation gestellt.

Zusammensetzung des I. Anschusses.

Nach zweitägigem Stehen hatten sich sehr schön ausgebildete, glänzend dunkelrote Oktaeder in grosser Menge abgeschieden, die durch Zentrifugieren von der Mutterlauge befreit und sodann durch Abtupfen mit Filtrierpapier vollständig getrocknet wurden.

I. Anschuss. — Analysenergebnisse.

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,3593	0,03287	9,10	9,15
„	0,4441	0,04064	9,20	
P_2O_5	1,0843	0,03946	3,73	3,64
„	0,3026	0,04739	3,55	
V_2O_5	0,3245	0,1181	36,40	36,35
„	0,2984	0,1083	36,31	
MoO_3	0,3245	0,1158	35,90	35,70
„	0,3707	0,1323	35,50	
H_2O	aus der Differenz berechnet			15,16

[1]) Wird das Molybdäntrioxyd bei der Darstellung zu stark erhitzt, so ist es ungemein schwer löslich.

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
9,15		3,64		36,35		35,70		15,16
52		142		182,4		144		18
0,1759	:	0,02563	:	0,1993	:	0,2479	:	0,8422
6,86		1		7,77		9,68		32,85

Der Körper hat demnach die Zusammensetzung:

$$7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 33\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$7\,(NH_4)_2O$	364	9,10	9,15
P_2O_5	142	3,55	3,64
$8\,V_2O_5$	1459,2	36,48	36,35
$10\,MoO_3$	1440	36,00	35,70
$33\,H_2O$	594	14,86	15,16
	3999,2	99,99	100,00

Dampfte man das Filtrat des ersten Anschusses auf ein Volumen von ungefähr 1000 cm^3 ab, so erhielt man einen

II. Anschuss

von ebenfalls dunkelrot glänzenden Krystallen, deren Analyse zu folgendem Ergebnis führte:

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,3634	0,03303	9,09	9,09
„	0,2552	0,02320	9,09	
P_2O_5	0,9319	0,03424	3,72	3,73
„	0,7245	0,02710	3,75	
V_2O_5	0,7245	0,2697	37,43	37,22
„	0,5624	0,2093	37,01	
MoO_3	0,5624	0,1937	34,64	34,43
„	0,7245	0,2494	34,22	
H_2O	aus der Differenz berechnet			15,53

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
9,09		3,73		37,22		34,43		15,53
52		142		182,4		144		18
0,1748	:	0,02688	:	0,2041	:	0,2391	:	0,8628
6,75		1		7,87		9,10		32,85

Der Körper hat somit die Formel:

$$7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 9\,MoO_3 + 33\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$7\,(NH_4)_2O$	364	9,44	9,09
P_2O_5	142	3,68	3,73
$8\,V_2O_5$	1459,2	37,25	37,22
$9\,MoO_3$	1296	34,22	34,43
$33\,H_2O$	594	15,41	15,53
	3855,2	100,00	100,00

Das hier erhaltene Filtrat musste auf etwa 100 cm^3 eingeengt werden, bis eine Krystallisation eintrat. Und auch in dieser konzentrierten Lösung schieden sich in nur geringer Menge matt aussehende Krystalle ab, deren Analyse zu folgenden Resultaten führte:

Ergebnis des III. Anschusses.

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,4619	0,03982	8,62	8,61
„	0,2159	0,01886	8,60	
P_2O_5	1,2520	0,04882	3,91	3,89
„	0,6139	0,02382	3,88	
V_2O_5	0,6139	0,2063	33,60	33,58
„	0,5438	0,1827	33,59	
MoO_3	0,5438	0,2053	37,95	37,74
„	0,6139	0,2313	37,53	
H_2O	aus der Differenz berechnet			16,18

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
8,61		3,89		33,58		37,74		16,18
52		142		182,4		144		18
0,1655	:	0,02739	:	0,1841	:	0,2621	:	0,8989
6,04		1		6,82		9,78		32,82

Der Körper hat also die Zusammensetzung:

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 33\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$6\,(NH_4)_2O$	312	8,60	8,61
P_2O_5	142	3,88	3,89
$7\,V_2O_5$	1276,8	33,48	33,58
$10\,MoO_3$	1440	38,05	37,74
$33\,H_2O$	594	15,99	16,18
	3764,8	100,00	100,00

Aus der verbleibenden Mutterlauge schieden sich noch ab Phosphormolybdate in Form von gelblichweissen Nadeln, ferner Phosphorvanadate in schönen, grossen, gelben Krystallen und schliesslich erstarrte dieselbe zu einer grünlichgelben Masse.

Es geht aus diesen Ergebnissen hervor, dass der gesuchte Körper

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 6\,MoO_3$$

auf diese Weise nicht direkt aus den Komponenten synthetisiert werden kann.

Vielmehr bilden sich die Verbindungen von

$$7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 33\,H_2O,$$
$$7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 9\,MoO_3 + 33\,H_2O,$$
$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 33\,H_2O$$

und schliesslich krystallisiert ein Gemenge von verschiedenen Körpern.

Die Verbindung

$$7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 9\,MoO_3 + 33\,H_2O$$

ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden.

Sucht man den Körper in Wasser zu lösen, so tritt Zersetzung ein, indem sich ein gelblichweisses Pulver ausscheidet. Die Flüssigkeit darüber sieht tief dunkelrot aus.

Hingegen ist die Verbindung

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3,$$

mit einem Wassergehalt von 12 Molekülen bereits von Hinsen [1]) dargestellt worden. Er erhielt dieselbe aus einem Gemisch von

$4\,[(NH_4)_2O,\ V_2O_5]$ und $4\,[3\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 5\,MoO_3 + 7\,H_2O]$,

wobei nach Entfärbung mit NH_3 und Zusatz von HCl unter dem Mikroskop Blättchen auftraten, worauf mit Ammoniumchlorid ausgesalzen wurde.

Da hier die gleiche Verbindung mit einem Wassergehalt von 33 Molekülen erhalten worden war, schien es von Interesse, die beiden Körper mit ihrem verschiedenen Wassergehalte auf ihre allgemeinen Eigenschaften hin näher zu untersuchen. Dabei hatte sich folgendes ergeben:

Die Hinsen'sche Verbindung ist mikrokrystallinisch und stellt kleine, hellrot gefärbte Oktaeder dar; sie ist in Wasser schwer löslich und gibt beim Umkrystallisieren den Körper wieder zurück. Die konzentrierte, wässerige Lösung gibt mit Baryumchlorid sofort eine reichlich weissgelbe Fällung, mit Kaliumchlorid einen hellgefärbten Niederschlag.

Dagegen gibt das hier beschriebene Präparat mit Wasser sehr leicht eine dunkle Lösung, aus der der Körper in gross dunkelroten Krystallen herauskommt. Dieselbe wird durch Kaliumchlorid lebhaft gefällt und durch Baryumchlorid nur gering zersetzt.

Die beiden hier erhaltenen Verbindungen

$$7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 9\,MoO_3 + 33\,H_2O \text{ und}$$

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 33\,H_2O$$

würden der 17-Reihe angehören, von der bisher nur die folgenden Glieder dargestellt worden sind:

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 13\,MoO_3 + 37\,H_2O,$$

welches Toggenburg [2]) statt

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 14\,MoO_3 + 28\,H_2O$$

bei der Synthese nach $4\,[(NH_4)_2O,\ V_2O_5] + P_2O_5 + 2\,(NH_4)_2O + 14\,MoO_3$ erhielt, ferner

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 5\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 37\,H_2O,$$

[1]) Dissertation Bern 1904, Seite 30.
[2]) Dissertation Bern 1902, Seite 32.

erhalten von Stadler [1]) statt

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3$$

bei der Synthese nach $8\,[(NH_4)_2O,\ V_2O_5] + [P_2O_5,\ 24\,MoO_3] + P_2O_5 + 4\,(NH_4)_2O$ und endlich

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 11\,MoO_3 + 35\,H_2O,$$

ergeben bei der weiter unten auf Seite 60 zu besprechenden Synthese nach

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 8\,MoO_3$$

im dritten Anschuss.

Was ferner die Verbindung

$$7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 33\,H_2O$$

anbelangt, die hier bei der versuchten oben beschriebenen Synthese als erster Anschuss erhalten worden ist, so steht diese in naher Beziehung zu zwei Körpern, nämlich

$$6{,}5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 38\,H_2O \text{ und}$$
$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 35\,H_2O,$$

die von Schuster [2]) dargestellt worden sind.

Er erhielt dieselben statt

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 9\,MoO_3$$

bei der Synthese nach $3\,[P_2O_5,\ 24\,MoO_3] + 5\,P_2O_5 + 8\,[4\,(NH_4)_2O,\ 7\,V_2O_5,\ 9\,H_2O] + 16\,(NH_4)_2O$ in zwei Anschüssen durch fraktionierte Krystallisation. Nur konnte er bei der erstgenannten Verbindung wegen ihres intermediären Ammoniakgehaltes von $6{,}5\,(NH_4)_2O$ nicht gut ermitteln, ob sie aus

$$\mathbf{7}\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 \text{ oder}$$
$$\mathbf{6}\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3$$

oder schliesslich aus einem Gemisch von beiden bestanden hatte.

Es erschien daher von grossem Interesse, das hier erhaltene Produkt auf seine chemischen und physikalischen Eigenschaften hin des nähern zu untersuchen, um zu sehen, ob eine Identität zwischen beiden Körpern zu konstatieren ist oder ob zwei Produkte verschiedener Art vorliegen.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ergibt sich aus dem hier folgenden Abschnitt.

---

[1]) Dissertation Bern 1906, Seite 8.

[2]) Dissertation Bern 1906, S. 19.

Abschnitt VII.

Eigenschaften der Verbindung 7 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, 8 V_2O_5, 10 MoO_3 + 33 H_2O.

a) Verhalten gegen Kaliumchlorid.

Die Resultate, welche Schuster bei der Umsetzung seines Präparates mit Kaliumchlorid erhielt, finden sich auf Seite 42 und 43 zusammengestellt.

Um das Verhalten der hier erhaltenen Verbindung gegen dasselbe zu untersuchen, wurde genau nach Schusters Angaben gearbeitet, d. h. ca. 20 g. der Verbindung in 150 cm^3 Wasser gelöst und diese Lösung mit dem gleichen Volumen einer kaltgesättigten, wässerigen Kaliumchloridlösung unter Umrühren versetzt.

Der sofort sich abscheidende rote Niederschlag wurde abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet. Unter dem Mikroskop betrachtet, erschien der Körper vollständig homogen.

Die Analyse desselben führte zu folgenden Werten:

Analysenergebnisse.

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,2590	0,00095	0,37	0,36
„	0,3025	0,00106	0,35	
K_2O	0,3171	0,05613	17,70	17,69
„	0,3284	0,05807	17,68	
P_2O_5	0,9654	0,03601	3,74	3,72
„	0,5610	0,02081	3,70	
V_2O_5	0,5610	0,19720	35,05	35,14
„	0,4925	0,17300	35,23	
MoO_3	0,5610	0,19240	34,41	34,30
„	0,4925	0,16840	34,20	
H_2O	aus der Differenz berechnet			8,79

Molekularquotienten:

K_2O	:	$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
17,69		0,36		3,72		35,14		34,30		8,79
94,3		52		142		182,4		144		18
0,00692	:	0,1876	:	0,02623	:	0,1927	:	0,2382	:	0,4882
7,15		0,26		1		7,34		9,08		18,02

Der Körper hat somit die Formel

$$7\,K_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 9\,MoO_3 + 18\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$7\,(NH_4)_2O$	660,1	17,94	17,69
P_2O_5	142	3,83	3,72
$7\,V_2O_5$	1276,8	34,90	35,14
$9\,MoO_3$	1296	35,00	34,30
$18\,H_2O$	324	8,43	8,79
	3698,9	100,00	100,00

Diese Analysenresultate sollen nur in der Hinsicht interpretiert werden, dass hervorgehoben wird, dass hier das Molekularverhältnis von $V_2O_5 : MoO_3 = 7 : 9$ und nicht, wie bei Schuster, $= 5 : 6$ ist.

Beide Verbindungen sind also danach verschieden. Aus dem Filtrat schieden sich nach ca. zehnwöchigem Stehen noch kleinkörnige, rote Krystalle ab, die jedoch wegen ihrer geringen Menge nicht analysiert werden konnten.

Die dann erhaltene Mutterlauge war farblos und bestand aus Ammonium- und Kaliumchlorid.

b) Verhalten gegen Baryumchlorid.

Auch hier wurde nach den Angaben von Schuster (vergl. Seite 43) gearbeitet, indem 20 g. des Salzes in 150 cm^3 Wasser gelöst und dann unter Umrühren mit einer kaltgesättigten, wässerigen Lösung von Baryumchlorid versetzt wurden.

Es schied sich sofort ein schwerer, rotschwarzer, krystallinischer Niederschlag ab, der mit einem spezifisch leichteren, hellgelben Produkt von Baryumphosphorvanadat gemengt war. Beide konnten durch mehrmaliges Dekantieren voneinander getrennt werden.

Das Filtrat wurde der freiwilligen Verdunstung an der Luft überlassen, wobei sich nach vierwöchigem Stehen prachtvoll schwarzglänzende Krystalle ausschieden, die, wie auch das früher erhaltene Produkt, in Wasser schwer löslich sind.

1. Analyse des direkt ausgefallenen, rotschwarzen Niederschlages.

Ergebnis.

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,02454	0,002331	0,95	0,95
BaO	1,0840	0,202700	18,70	18,69
„	0,6332	0,118300	18,68	
P_2O_5	1,0840	0,04498	4,15	4,14
„	0,6332	0,02615	4,13	
V_2O_5	1,0840	0,1960	18,08	18,06
„	0,6332	0,1143	18,04	
MoO_3	1,0840	0,1797	16,58	16,58
H_2O	aus der Differenz berechnet			41,58

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	BaO	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
0,95		18,69		4,14		18,06		16,58		41,58
52		153,43		142		182,4		144		18
0,01834	:	0,1218	:	0,2914	:	0,9903	:	0,1151	:	2,310
0,68		4,18		1		3,39		3,95		79,26

Der Körper hat demnach die Zusammensetzung

$(NH_4)_2O$, 4 BaO, P_2O_5, 3 V_2O_5, 4 MoO_3 + 79 H_2O.

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$(NH_4)_2O$	52	1,05	0,95
4 BaO	613,72	18,30	18,69
P_2O_5	142	4,20	4,14
3 V_2O_5	547,2	17,93	18,06
4 MoO_3	576	17,04	16,58
79 H_2O	1422	41,48	41,58
	3352,92	100,00	100,00

Hier ist, wie ersichtlich, das Verhältnis zwischen V_2O_5 und MoO_3 = 3 : 4, während Schuster an gleicher Stelle $V_2O_5 : MoO_3$ = 5 : 6 wie beim Kaliumsalz findet.

Beide Produkte verhalten sich demnach verschieden.

2. Analyse der schwarzglänzenden Krystalle.

Ergebnis.

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,6929	0,004692	0,67	0,66
„	0,5282	0,003433	0,65	
BaO	0,6210	0,1187	19,22	19,11
„	0,4823	0,09212	19,00	
P_2O_5	0,6210	0,01670	2,79	2,69
„	0,4823	0,01302	2,50	
V_2O_5	0,6210	0,1788	28,80	28,80
„	0,4823	0,1389	28,81	
MoO_3	0,6210	0,1908	30,73	30,72
„	0,4823	0,1481	30,71	
H_2O	aus der Differenz berechnet			18,02

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	BaO	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
0,66		19,11		2,69		28,80		30,72		18,02
52		153,43		142		182,4		144		18
0,01269	:	0,1245	:	0,01894	:	0,1579	:	0,2134	:	1,001
0,67		6,57		1		8,33		11,26		52,85

Der Körper hat somit die Formel

$$(NH_4)_2O,\ 6{,}5\,BaO,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 11\,MoO_3 + 53\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$(NH_4)_2O$	52,00	1,00	0,66
6,5 BaO	997,29	19,13	19,11
P_2O_5	142,00	2,70	2,69
8 V_2O_5	1459,20	28,48	28,80
11 MoO_3	1584,00	30,66	30,72
53 H_2O	954,00	18,03	18,02
	5188,49	100,00	100,00

Auch hier ist also ein charakteristischer Unterschied zwischen den beiden Salzen zu konstatieren.

Von Schuster wird hier $V_2O_5 : MoO_3 = 2 : 3$ gefunden, während sich hier 8 : 11 ergibt.

c) Vergleich beider Körper bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften.

Die Schuster'sche Verbindung bildet dunkelrote, oktaedrische Krystalle; sie löst sich sehr leicht in Wasser, wobei die Lösung bei mässiger Konzentration dunkelrot gefärbt wird. 1 cm^3 der kaltgesättigten, wässerigen Lösung bei 20° enthält 0,09916 g. des wasserfreien Salzes gelöst. Das spezifische Gewicht dieser Lösung beträgt bei 20° 1,06007; das spezifische Gewicht des Körpers, in Benzol bestimmt, ist 2,5343 bei 22°.

Die Lösung des hier beschriebenen Präparates enthält bei völliger Sättigung bei 20° in 1 cm^3 0,09908 g. der wasserfreien Verbindung, was durch eine Vanadinbestimmung in einer gemessenen Menge ermittelt wurde. Dieses Resultat stimmt mit dem von Schuster erhaltenen ungefähr überein. Dagegen hat diese kaltgesättigte Lösung das spezifische Gewicht 1,082 bei 20°. Und das spezifische Gewicht des Körpers, in Benzol bestimmt, beträgt 2,600 bei 22°.

Auch in dieser Beziehung zeigen also die beiden Salze ein abweichendes Verhalten und es steht demnach ausser Zweifel, dass hier zwei Produkte von durchaus verschiedener Art vorliegen.

* * *

Im Anschluss an dieses Kapitel möge folgendes nachgetragen werden:

Wird der oben auf Seite 42 beschriebene Versuch in der Weise modifiziert, dass das schwerlösliche Produkt durch Filtration entfernt und das Filtrat auf ungefähr 800 cm^3 auf dem Wasserbade eingedampft wird, so krystallisieren innerhalb 24 Stunden in grosser Menge grosse, dunkelrot glänzende Oktaeder aus, deren Analyse folgende Werte ergibt.

Analysenergebnisse.

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,2031	0,01818	8,95	8,96
„	0,3215	0,02883	8,97	
P_2O_5	1,8952	0,07431	3,94	3,92
„	0,5782	0,02261	3,90	
V_2O_5	0,5782	0,2083	36,06	36,03
„	0,6273	0,2261	36,00	
MoO_3	0,6273	0,2268	36,26	36,15
„	0,5782	0,2091	36,04	
H_2O	aus der Differenz berechnet			14,94

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
8,96		3,92		36,03		36,15		13,94
52		142		182,4		144		18
0,1724	:	0,02759	:	0,1975	:	0,2511	:	0,8300
6,24		1		7,15		9,10		30,08

Der Körper hat somit die Formel:

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 9\,MoO_3 + 30\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$6\,(NH_4)_2O$	312	8,95	8,96
P_2O_5	142	3,93	3,92
$7\,V_2O_5$	1276,8	35,95	36,03
$9\,MoO_3$	1296	36,13	36,15
$30\,H_2O$	540	15,04	14,94
	3566,8	100,00	100,00

Es ist dies, wie aus den Resultaten ersichtlich, die bereits oben erwähnte Verbindung, die Hinsen [1]) bei der Einwirkung von $^1/_2$ Molekül $|(NH_4)_2O, V_2O_5|$ auf ein Molekül $|3\,(NH_4)_2O, P_2O_5, 5\,MoO_3 + 17\,aq.|$ in Form von dunkelroten Krystallen erhalten hat und die nach Schuster [2]), wie ebenfalls schon erwähnt, nicht direkt aus den Komponenten synthetisierbar ist.

Abschnitt VIII.

Versuch einer Synthese der Verbindung nach $5\,(NH_4)_2O, P_2O_5, 3\,V_2O_5, 8\,MoO_3$.

Diese Synthese wurde gleichfalls analog den oben beschriebenen Versuchen auf Seite 17, 24 und 42 ausgeführt.

Man liess entsprechend der Zerlegbarkeit dieser Formel in

$$3\,|(NH_4)_2O,\ V_2O_5| + 2\,|NH_4H_2PO_4| + 8\,MoO_3 + (NH_4)_2O$$

folgende Substanzmengen in der oben angegebenen Weise aufeinander einwirken:

70,36 g. Ammoniumvanadat, 23 g. primäres Ammoniumphosphat, 115,2 g. Molybdäntrioxyd und 3,4 g. NH_3 (60 cm^3 vom spezifischen Gewicht 0,976).

Nach mehrstündigem Stehen des Kolbeninhaltes von etwa 4000 cm^3 auf einem heisssiedenden Wasserbade entstand eine klare, tief dunkelrote Lösung, die dann auf die Hälfte ihres Volumens konzentriert und zur Krystallisation gestellt wurde.

Zusammensetzung des I. Anschusses.

Ueber Nacht hatten sich aus dieser Lösung wohl ausgebildete, dunkelrot glänzende, oktaedrische Krystalle abgeschieden, die durch Zentrifugieren von der Mutterlauge befreit und auf Filtrierpapier an der Luft getrocknet wurden.

---

[1]) Dissertation Bern 1904, S. 11, 12.
[2]) Dissertation Bern 1906, S. 10—27.

I. Anschuss.

Man gelangte zu folgenden Resultaten:

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,2538	0,02264	9,92	8,91
„	0,3023	0,02694	8,91	
P_2O_5	0,8997	0,03167	3,52	3,51
„	0,7781	0,02723	3,50	
V_2O_5	0,7781	0,23370	30,06	30,03
„	0,5624	0,16880	30,01	
MoO_3	0,5624	0,2338	41,58	41,59
„	0,7781	0,3238	41,61	
H_2O	aus der Differenz berechnet			15,96

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
8,91		3,51		30,03		41,59		15,96
52		142		182,4		144		18
0,1714	:	0,02472	:	0,1646	:	0,2888	:	0,8866
6,93		1		6,86		11,89		35,87

Der Körper hat folgende Formel:

$$7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 36\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$7\,(NH_4)_2O$	364	8,76	8,91
P_2O_5	142	3,50	3,51
$7\,V_2O_5$	1276,8	30,20	30,03
$12\,MoO_3$	1728	41,57	41,59
$36\,H_2O$	648	15,97	15,96
	4158,8	100,00	100,00

Die Mutterlauge wurde auf ungefähr 1000 cm^3 eingedampft und wieder zur Krystallisation gestellt.

Es krystallisierten innerhalb 24 Stunden grosse, den vorigen an Gestalt gleiche Oktaeder aus, die jedoch eine hellere Rotfärbung als jene zeigten.

Sie wurden in der gleichen Weise getrocknet und analysiert.

II. Anschuss. — Analysenergebnisse.

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,2588	0,02243	8,87	8,66
„	0,2035	0,01760	8,45	
P_2O_5	1,2570	0,04676	3,82	3,71
„	0,5622	0,02080	3,60	
V_2O_5	0,5622	0,1629	28,99	28,97
„	0,5967	0,1728	28,96	
MoO_3	0,5967	0,2625	43,98	43,97
„	0,5622	0,2473	43,99	
H_2O	aus der Differenz berechnet			14,69

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
8,66		3,71		28,97		43,97		14,69
52		142		182,4		144		18
0,1665	:	0,02613	:	0,1588	:	0,3054	:	0,7794
6,37		1		6,07		11,79		29,83

Dem Körper kommt die Formel zu:

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 30\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$6\,(NH_4)_2O$	312	8,65	8,66
P_2O_5	142	3,72	3,71
$6\,V_2O_5$	1094,4	28,88	28,97
$12\,MoO_3$	1728	44,07	43,97
$30\,H_2O$	540	14,68	14,69
	3816,4	100,00	100,00

Bei fortgesetztem Eindampfen des hiervon erhaltenen Filtrates bildeten sich nochmals dunkle Oktaeder, die aber diesmal mit wenigen hellen Krystallen vermengt waren.

Es gelang jedoch die dunkelgefärbten von den andern auf mechanischem Wege zu trennen, und sie erwiesen sich unter dem Mikroskop als gänzlich homogen.

Die Analysen dieses

III. Anschusses

zeigten folgendes

Ergebnis:

Angewandte Substanz	Gefunden		
	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,3010	0,02501	8,31	8,32
„	0,2315	0,01928	8,33	
P_2O_5	0,8527	0,03385	3,97	3,96
„	0,5359	0,02117	3,95	
V_2O_5	0,5359	0,14870	27,82	27,74
„	0,6730	0,18660	27,66	
MoO_3	0,6730	0,28400	42,40	42,21
„	0,5359	0,22630	42,02	
H_2O	aus der Differenz berechnet			17,77

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
8,32		3,96		27,74		42,21		17,77
52		142		182,4		144		18
0,1600	:	0,02789	:	0,1521	:	0,2931	:	0,9872
5,74		1		5,75		10,81		35,30

Der Körper hat also folgende Zusammensetzung:

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 11\,MoO_3 + 35\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$6\,(NH_4)_2O$	312	8,29	8,32
P_2O_5	142	3,87	3,96
$6\,V_2O_5$	1094,4	27,90	27,74
$11\,MoO_3$	1584	42,19	42,21
$35\,H_2O$	630	17,75	17,77
	3762,4	100,00	100,00

Die nun verbleibende Mutterlauge lieferte kein homogenes Produkt mehr. Es schieden sich lediglich neben noch wenigen dunklen Krystallen nadelförmige Produkte von Phosphormolybdaten und Phosphorvanadaten aus.

Fasst man die Resultate zusammen, so ergibt sich folgendes:

Eine glatte Synthese der Verbindung

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 8\,MoO_3$$

gelingt nicht. Bei dem Versuch, sie nach dem Schema $3\,[(NH_4)_2O,\ V_2O_5] + 2\,[NH_4H_2PO_4] + 8\,MoO_3 + (NH_4)_2O$ zu bewirken, entstehen die Körper

$$7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 36\,H_2O,$$
$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 30\,H_2O \text{ und}$$
$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 11\,MoO_3 + 35\,H_2O.$$

Die hier im zweiten Anschuss erhaltene Verbindung

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 30\,H_2O$$

ist bis auf den Wassergehalt identisch mit dem Körper

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 41\,H_2O,$$

der von Jacoby [1]) durch Umsetzung von 12 Molekülen Ammoniumvanadat mit 2 Molekülen Phosphorsäure und 12 Molekülen Molybdäntrioxyd dargestellt worden ist.

Hingegen sind die beiden andern Produkte in dieser Zusammensetzung bisher noch nicht erhalten worden.

---

[1]) Dissertation Bern 1900, S. 10, 11.

Die Verbindung

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 11\,MoO_3$$

würde in die 17-Reihe gehören, der bereits oben auf Seite 48 Erwähnung getan wird, während das zuerst erhaltene Präparat

$$7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 36\,H_2O$$

in die 19-Reihe sich einordnet, von der bisher nur das eine Glied

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 15\,MoO_3 + 33\,H_2O\ ^1)$$

dargestellt worden ist, und zwar ist auch dieses auf indirektem Wege erhalten, nämlich statt

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 13\,MoO_3 + 30\,H_2O$$

bei der Synthese nach

$$4\,NH_4VO_3 + V_2O_5 + 1\,[3\,(NH_4)_2O,\ 7\,MoO_3 + 4\,H_2O\,] + 6\,MoO_3 + 2\,H_3PO_4.$$

Aber gleichzeitig mit diesen Ergebnissen ist eine merkwürdige Gesetzmässigkeit unter den successiv erhaltenen Körpern zu konstatieren. Man bemerkt nämlich zuerst die 19-Reihe, hierauf die 18-Reihe und schliesslich die 17-Reihe.

Abschnitt IX.

Eigenschaften der Verbindung $7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 36\,H_2O$.

a) Verhalten beim Umkrystallisieren.

15 g. des Körpers wurden in 60 cm^3 Wasser unter Erwärmen gelöst und über konzentrierte Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt. Es schieden sich nach dreitägigem Stehen schöne, wohlausgebildete, dunkelrot-, fast schwarzglänzende, oktaedrische Krystalle ab, deren Analyse zu nachstehendem Resultate führte:

[1]) Lahrmann, Dissertation Bern 1904, S. 53.

I. Anschuss.

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,3034	0,02567	8,46	8,53
„	0,3245	0,02791	8,60	
P_2O_5	0,9826	0,03793	3,86	3,85
„	0,8780	0,03371	3,84	
V_2O_5	0,7568	0,23840	31,50	31,52
„	0,5423	0,17100	31,54	
MoO_3	0,7568	0,31310	41,38	41,39
„	0,5423	0,22500	41,49	
H_2O	aus der Differenz berechnet			14,71

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
8,53		3,85		31,52		41,39		14,71
52		142		182,4		144		18
0,1640	:	0,02711	:	0,1728	:	0,2809	:	0,8172
6,05		1		6,37		10,30		30,14

Der Körper hat demnach die Zusammensetzung:

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 30\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$6\,(NH_4)_2O$	312	8,71	8,53
P_2O_5	142	4,02	3,85
$6\,V_2O_5$	1094,4	31,32	31,52
$10\,MoO_3$	1440	40,94	41,39
$30\,H_2O$	540	15,00	14,71
	3528,4	99,99	100,00

Als erstes Produkt der Umkrystallisation entsteht demgemäss nicht die angewandte Verbindung, sondern ein Spaltungsprodukt derselben.

Der Körper

$$6(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 30\,H_2O$$

ist bisher noch nicht bekannt und stellt ein neues Glied der 16-Reihe dar, die bereits oben auf Seite 27 erwähnt worden ist.

Zusammensetzung des II. Anschusses.

Die über konzentrierter Schwefelsäure weiter eingeengte Mutterlauge bestand aus einheitlichen, den vorigen in Farbe und Krystallform vollständig analogen Krystallen, die, wie ersichtlich, die gleichen Analysenwerte wie die früher erhaltenen zeigten:

II. Anschuss.

Angewandte Substanz		Gefunden:		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,3262	0,02603	7,98	7,97
„	0,2576	0,02051	7,96	
P_2O_5	1,0250	0,03803	3,71	3,81
„	0,9524	0,03714	3,90	
V_2O_5	0,3754	0,11730	31,26	31,25
„	0,5428	0,16960	31,24	
MoO_3	0,3754	0,15340	40,86	40,84
„	0,5428	0,22130	40,82	
H_2O	aus der Differenz berechnet			16,13

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
7,97		3,81		31,25		40,84		16,13
52		142		182,4		144		18
0,1533	:	0,02683	:	0,1713	:	0,2836	:	0,8961
5,71		1		6,38		10,32		33,40

Dem Körper kommt somit die Formel zu:

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 33\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$6\,(NH_4)_2O$	312	8,71	7,97
P_2O_5	142	3,96	3,81
$6\,V_2O_5$	1094,4	30,85	31,25
$10\,MoO_3$	1440	40,20	40,84
$33\,H_2O$	594	16,28	16,13
	3582,4	100,00	100,00

Wir erhalten somit bei der Umkrystallisation des Körpers

$$7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 36\,H_2O$$

die beiden Verbindungen

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 30\,H_2O \text{ und}$$
$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 33\,H_2O,$$

die bis auf den Wassergehalt miteinander identisch sind.

b) Umsetzung des Körpers $7\,(NH_4)_2O\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 36\,H_2O$ mit Kaliumchlorid.

15 g. der Verbindung wurden in 100 cm^3 Wasser gelöst und diese Lösung mit dem gleichen Volumen einer kaltgesättigten, wässerigen Kaliumchloridlösung versetzt. Sofort schied sich ein schönes, ziegelrot gefärbtes, krystallinisches Pulver ab, das abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet wurde. Unter dem Mikroskop betrachtet, erwies sich der Körper als vollständig homogen.

(Siehe Tabelle Seite 64, oben.)

Molekularquotienten:

K_2O	:	$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
17,41		0,06		3,69		30,81		38,39		9,70
94,3		52		142		182,4		144		18
0,1846	:	0,0010	:	0,0260	:	0,1689	:	0,2666	:	0,5389
7,1		0		1		6,4		10,2		20,7

Analysenergebnisse.

(Siehe Seite 63.)

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,3528	0,0002	0,05	0,06
„	0,5725	0,0004	0,07	
K_2O	0,2708	0,04665	17,22	17,41
„	0,3282	0,05776	17,60	
P_2O_5	0,9274	0,03922	3,69	3,69
„	0,8756	0,03231	3,69	
V_2O_5	0,3256	0,10030	30,80	30,81
„	0,5475	0,16880	30,82	
MoO_3	0,3256	0,12540	38,49	38,39
„	0,5475	0,20970	38,29	
H_2O	aus der Differenz berechnet			9,70

Der Körper hat demgemäss die Formel

$$7\,K_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3,\ +\ 21\,H_2O$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$7\,K_2O$	660,1	17,57	17,41
P_2O_5	142	3,82	3,69
$6\,V_2O_5$	1094,4	29,87	30,81
$10\,MoO_3$	1440	38,57	38,39
$21\,H_2O$	378	10,17	9,70
	3714,5	100,00	100,00

Ein derartiger Körper ist bis jetzt noch nicht bekannt und gehört zur 16-Reihe, von der bereits einige Glieder erhalten worden sind.[1])

Die Mutterlauge ergab ein Gemenge von noch wenigen roten Krystallen und Ammonium-, sowie Kaliumchlorid.

Die Ergebnisse von Abschnitt a) und b) lassen sich kurz dahin zusammenfassen, dass wir erhalten aus

[1]) Vergl. Hinsen, Dissertation Bern 1904, Tabelle.

$7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 36\,H_2O$

durch Umkrystallisation:

$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 30\,H_2O,$

$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 33\,H_2O,$

mit KCl: $7\,K_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 21\,H_2O.$

Offenbar verhält sich demgemäss die wässerige Lösung des Ausgangsmaterials so, als ob in ihr ein beständiger saurer Komplex $1\,P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3$ vorliegt.

c) Allgemeine Eigenschaften des Körpers $7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 36\,H_2O$.

Die wässerige Lösung des Körpers hat eine schöne, tief dunkelrote Farbe und enthält kaltgesättigt bei 20° in 1 cm³ 0,1390 g. der wasserhaltigen Verbindung, was durch eine Vanadinbestimmung in einer bestimmten Anzahl cm³ ermittelt wurde.

Die Lösung hat bei 20° das spezifische Gewicht 1,033.

Das spezifische Gewicht des Körpers, in Benzol bestimmt, beträgt bei 23° 2,614.

Abschnitt X.

Versuch einer Synthese der Verbindung nach $5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3$.

Auch hier wurde nach den oben auf Seite 17, 24, 42 und 55 gemachten Angaben gearbeitet. Gemäss der Zerlegbarkeit dieser Formel in $3\,[(NH_4)_2O,\ V_2O_5] + 2\,[NH_4H_2PO_4] + 12\,MoO_3 + (NH_4)_2O$ wurden die berechneten Mengen dieser Körper zusammengebracht und dabei, wie oben angegeben, verfahren.

Es wurden angewandt 70,36 g. Ammoniumvanadat, 23 g. primäres Ammoniumphosphat, 172,8 g. Molybdäntrioxyd und 3,4 g. NH_3, d. h. 60 cm³ Ammoniaklösung vom spezifischen Gewicht 0,976.

Die resultierende, tief dunkelrote Lösung, deren Volumen ca. 6000 cm³ betrug, wurde auf die Hälfte abgedampft und hierauf fraktioniert krystallisiert.

Zusammensetzung des I. Anschusses.

Innerhalb 12 Stunden hatten sich aus dieser Lösung in grosser Menge wohl ausgebildete, prachtvoll glänzende, tief dunkle, oktaedrische Krystalle ausgeschieden. Dieselben wurden nach Abgiessen der Mutterlauge durch Abpressen mittelst Fliesspapiers sorgfältig getrocknet, und die Analysen führten zu folgendem

Ergebnis:

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,2347	0,01847	7,87	7,86
"	0,2482	0,01948	7,85	
P_2O_5	0,0426	0,03826	3,67	3,65
"	1,2430	0,04512	3,63	
V_2O_5	0,4811	0,09713	20,19	20,17
"	0,5128	0,10330	20,15	
MoO_3	0,5128	0,26780	52,22	52,21
"	0,4811	0,25120	52,20	
H_2O	aus der Differenz berechnet			16,11

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
7,86		3,65		20,17		52,21		16,11
52		142		182,4		144		18
0,1511	:	0,02571	:	0,1106	:	0,3626	:	0,8950
5,88		1		4,20		14,10		34,85

Dem Körper kommt demnach die Formel zu:

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 14\,MoO_3 + 35\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$6\,(NH_4)_2O$	312	8,02	7,86
P_2O_5	142	3,70	3,65
$4\,V_2O_5$	729,6	19,89	20,17
$14\,MoO_3$	2016	52,24	52,21
$35\,H_2O$	630	16,15	16,11
	3829,6	100,00	100,00

Als erster Anschuss entsteht demnach die von Toggenburg[1]) dargestellte, nicht aus den Komponenten synthetisierbare Verbindung, auf die weiter unten, Seite 72, zurückzukommen sein wird.

Zusammensetzung des II. Anschusses.

Die auf dem Wasserbade auf 1 Volumen von 2000 cm³ eingeengte Mutterlauge ergab nach 16 Stunden Aggregate, deren Krystallform dem vorigen Produkt glich, deren Farbe jedoch bedeutend heller rot war. Die Parallelanalysen führten zu folgendem

Ergebnis:

Angewandte Substanz		Gefunden:		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,2619	0,02420	9,25	9,23
„	0,2512	0,02316	9,21	
P_2O_5	1,1518	0,04296	3,73	3,72
„	1,2520	0,04645	3,71	
V_2O_5	0,5337	0,10230	19,18	19,16
„	0,5032	0,09636	19,14	
MoO_3	0,5032	0,26950	53,64	53,55
„	0,5337	0,28470	53,46	
H_2O	aus der Differenz berechnet			14,34

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
9,23		3,72		19,16		53,55		14,34
52		142		182,4		144		18
0,1775	:	0,02620	:	0,1050	:	0,3719	:	0,7967
6,78		1		4,01		14,20		30,31

Dem Körper kommt demgemäss die Formel zu:

$$7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 14\,MoO_3 + 30\,H_2O.$$

[1]) Vergl. Dissertation Bern 1902, S. 12, 14 und 28.

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
7 $(NH_4)_2O$	364	9,22	9,23
P_2O_5	142	3,74	3,72
4 V_2O_5	729,6	19,14	19,16
14 MoO_3	2016	53,48	53,55
30 H_2O	540	14,32	14,34
	3791,6	100,00	100,00

Hier erhalten wir eine Verbindung, die noch nicht dargestellt worden ist, sie gehört aber derselben 18-Reihe an, wie die im ersten Anschuss erhaltene.

Zusammensetzung des III. Anschusses.

Die Mutterlauge wurde nunmehr auf 1 Volumen von 1000 cm^3 eingedampft. Aus der tief dunkelroten Lösung schieden sich innerhalb 12 Stunden grosse, dunkle Krystalle vom Krystallsystem der früher erhaltenen Produkte aus, deren Farbe sich mehr dem zuerst erhaltenen Präparat näherte.

Man gelangte zu folgenden

Analysenresultaten:

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,3126	0,02226	7,12	7,11
„	0,2535	0,01800	7,10	
P_2O_5	1,0322	0,04026	3,90	3,91
„	0,0350	0,04057	3,92	
V_2O_5	0,6588	0,12290	18,66	68,65
„	0,5238	0,09764	18,64	
MoO_3	0,5238	0,28230	53,89	53,89
„	0,6588	0,35500	53,89	
H_2O	aus der Differenz berechnet			16,44

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
7,11		3,91		18,65		53,89		16,44
52		142		182,4		144		18
0,1368	:	0,02753	:	0,1022	:	0,3742	:	0,9133
4,97		1		3,82		13,79		33,17

Dem Körper kommt somit die Formel zu:

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 14\,MoO_3 + 33\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$5\,(NH_4)_2O$	260	6,95	7,11
P_2O_5	142	3,89	3,91
$4\,V_2O_5$	729,6	18,70	18,65
$14\,MoO_3$	2016	53,98	53,89
$33\,H_2O$	594	16,48	16,44
	3741,6	100,00	100,00

Auch dieser Körper ist bis jetzt unbekannt, gehört aber derselben Reihe an.

Zusammensetzung des IV. Anschusses.

Das Filtrat des III. Asschusses wurde auf die Hälfte seines Volumens konzentriert und ergab nach eintägigem Stehen prächtig grosse, glänzende, rubinrote Oktaeder, die in der oben beschriebenen Weise sorgfältig getrocknet und hierauf analysiert wurden.

Ergebnis.

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,3529	0,02654	7,52	7,51
„	0,2637	0,01978	7,50	
P_2O_5	0,9782	0,03668	3,76	3,74
„	0,8126	0,03031	3,72	
V_2O_5	0,7799	0,14430	18,60	18,51
„	0,4926	0,09123	18,42	
MoO_3	0,4926	0,26800	54,39	54,39
„	0,7799	0,4242	54,39	
H_2O	aus der Differenz berechnet			15,85

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
7,51		3,74		18,51		54,39		15,85
52		142		182,4		144		18
0,1444	:	0,02634	:	0,1015	:	0,3777	:	0,8806
5,32		1		3,95		14,20		33,30

Der Körper hat dementsprechend die Zusammensetzung:

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 14\,MoO_3 + 33\,H_2O.$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$5\,(NH_4)_2O$	260	6,95	7,51
P_2O_5	142	3,89	3,74
$4\,V_2O_5$	729,6	18,70	18,51
$14\,MoO_3$	2016	53,98	54,39
$33\,H_2O$	594	16,48	15,85
	3741,6	100,00	100,00

Der vierte Anschuss stimmt demgemäss mit dem dritten völlig überein.

Zusammensetzung des V. Anschusses.

Die Mutterlauge wurde durch Eindampfen auf ein Volumen von 200 cm^3 gebracht und lieferte nach 16-stündigem Stehen in geringer Menge schöne, grosse Krystallaggregate, deren Farbe und Krystallform vollständig dem Präparat vom ersten Anschusse glichen.

Analysenwerte.

Angewandte Substanz		Gefunden		
	in Gramm	in Gramm	in %	im Mittel
$(NH_4)_2O$	0,2255	0,01822	8,09	8,07
„	0,2380	0,01918	8,06	
P_2O_5	1,0085	0,003873	3,85	3,83
„	1,2350	0,04718	3,81	
V_2O_5	0,4439	0,08150	18,36	18,35
„	0,5238	0,09607	18,34	
MoO_3	0,5238	0,28480	54,46	54,34
„	0,4439	0,24110	54,22	
H_2O	aus der Differenz berechnet			15,41

Molekularquotienten:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	V_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
8,07		3,83		18,35		54,34		15,41
52		142		182,4		144		18
0,1552	:	0,02697	:	0,1006	:	0,3774	:	0,8561
5,75		1		3,87		13,99		31,89

Der Körper hat also die Zusammensetzung:

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 14\,MoO_3 + 32\,H_2O$$

Molekulargewicht		Berechnet	Gefunden
$6\,(NH_4)_2O$	312	8,13	8,07
P_2O_5	142	3,79	3,83
$4\,V_2O_5$	729,6	18,32	18,35
$14\,MoO_3$	2016	54,40	54,34
$32\,H_2O$	576	15,36	15,41
	3775,6	100,00	100,00

Dieser Körper ist wiederum identisch mit dem Produkt des ersten Anschusses; er krystallisiert hier jedoch nur mit 32 Molekülen Wasser, während er dort einen Wassergehalt von 35 Molekülen hat.

Aus der nun verbleibenden Mutterlauge konnte kein homogenes Produkt mehr erhalten werden. Sie enthielt neben wenigen dunkeln Krystallen lediglich ein Gemisch von Zersetzungsprodukten, bestehend aus Phosphormolybdaten, Phosphorvanadinmolybdaten und eine Menge gelblichweisser Nadeln, die sich bei qualitativer Prüfung als Ammoniumvanadinmolybdate herausstellten.

Die Hauptergebnisse dieses Abschnittes lassen sich, wie folgt, kurz rekapitulieren:

Synthetisiert man unter Benützung der oben erwähnten Ausgangsmaterialien nach

$$5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3$$

und lässt die resultierende, tief dunkelrote Lösung langsam krystallisieren, so erhält man fünf Anschüsse von folgender Zusammensetzung:

α) $6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 14\,MoO_3 + 35\,H_2O,$
β) $7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 14\,MoO_3 + 30\,H_2O,$
γ) $5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 14\,MoO_3 + 33\,H_2O,$
δ) $5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 14\,MoO_3 + 33\,H_2O$ und
ε) $6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 14\,MoO_3 + 32\,H_2O.$

Die Verbindung bei α), die, wie ersichtlich, bis auf den Wassergehalt mit ε) identisch ist, ist bereits von Toggenburg [1]), allerdings mit nur 28 Molekülen Wasser, dargestellt worden. Er erhielt sie nach drei verschiedenen Arbeitsmethoden und zwar erstens [2]) bei der Umkrystallisation von

$$8\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 64\,H_2O,$$

ferner [2]) bei der Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf die stark verdünnte Lösung von

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 6\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 41\,H_2O$$

und endlich bei Behandlung dieses Körpers mit saurem Ammoniummolybdat.

Hingegen sind die Körper β) und γ) bis jetzt noch nicht bekannt gewesen und gehören, wie das früher erhaltene Präparat, zur 18-Reihe, die überhaupt die meisten der bis jetzt dargestellten Verbindungen der Phosphorvanadinmolybdate in sich einschliesst.

Eine nähere Untersuchung dieser Körper bezüglich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften hielt man jedoch an dieser Stelle nicht für notwendig, weil bereits die Verbindung

$$6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 14\,MoO_3$$

von Toggenburg [3]) und Stamm [4]) in dieser Beziehung näher beschrieben worden ist, und deren Resultate wohl auch bei den hier erhaltenen Produkten zu erwarten sind, da sie ja alle, wie bereits hervorgehoben, den gleichen Gesamtsäurekomplex $P_2O_5,\ 4\,V_2O_5,\ 14\,MoO_3$ enthalten und lediglich im Gehalt der Basis variieren, die aber in der Regel von keinem besonderen Einflusse auf die Verbindung ist. Es wäre einzig und allein noch von Interesse, eine Unter-

[1]) Vergl. Dissertation Bern 1902, S. 12, 14 und 28.
[2]) Neben $7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 11\,MoO_3 + 36\,H_2O.$
[3]) Dissertation Bern 1902, S. 30.
[4]) Dissertation Bern 1905, S. 10—25.

suchung darüber anzustellen, ob durch Zufuhr, bezw. Entziehung der entsprechenden Moleküle Ammoniak das eine der hier erhaltenen Produkte in das andere sich überführen liesse. Aber auch dies erachtete man nicht für notwendig, weil diesbezügliche Versuche bereits von den frühern Bearbeitern dieses Gebietes mit Erfolg durchgeführt worden sind. [1])

* * *

Das Gesamtresultat der Arbeit lässt sich dahin zusammenfassen, dass die Verbindung 5 : 1 : 3 : 15 erst dann entsteht, wenn die Komponenten gerade in diesem Verhältnis in der Lösung vorhanden sind.

[1]) Vergl. Kropp, Stadler und Düsterwald, Dissertationen Bern 1906.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganischen Laboratorium der Universität Bern vom Beginn des Wintersemesters 1906/07 bis Ende des Sommersemesters 1907 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Carl Friedheim

für die liebenswürdige Förderung bei dieser Arbeit, sowie für das mir stets in so reichem Masse entgegengebrachte Wohlwollen meinen tiefempfundenen Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung . . . . . 7—15

Experimenteller Teil.

Abschnitt I.

Versuch der Synthese einer Verbindung nach 5 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, 3 V_2O_5, MoO_3 17
Darstellung der Ausgangsmaterialien 17
Zusammensetzung des I. Anschusses 18
Zusammensetzung des II. Anschusses 19
Eigenschaften des Körpers 6 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, 9 V_2O_5, 6 MoO_3 + 24 H_2O 21

Abschnitt II.

Versuch, die Verbindung 5 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, 3 V_2O_5, MoO_3 nach 3 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, V_2O_5, MoO_3 zu erhalten 21

Abschnitt III.

a) Versuch der Synthese des Körpers nach 5 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, 3 V_2O_5, 3 MoO_3 24
b) Wiederholung der versuchten Synthese 5 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, 3 V_2O_5, 3 MoO_3 28
c) Nochmalige synthetische Darstellung der Verbindung 5 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, 3 V_2O_5, 3 MoO_3 29
d) Umsetzung der vereinigten Mutterlaugen mit Kaliumchlorid . 30

Abschnitt IV.

Eigenschaften der Verbindung 6 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, 8 V_2O_5, 8 MoO_3 + 28 H_2O 30
a) Verhalten beim Umkrystallisieren 30
b) Umsetzung des Körpers 6 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, 8 V_2O_5, 8 MoO_3 + 28 H_2O mit Kaliumchlorid 33
c) Umsetzung des Körpers 6 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, 8 V_2O_5, 8 MoO_3 + 28 H_2O mit Baryumchlorid 35
d) Allgemeine Eigenschaften des Körpers 6 $(NH_4)_2O$, P_2O_5, 8 V_2O_5, 8 MoO_3 + 28 H_2O 39

Seite

Abschnitt V.

Versuch, die Verbindung $6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 8\,MoO_3$ direkt zu synthetisieren 39
Darstellung der Ausgangsmaterialien 39

Abschnitt VI.

Versuch einer Synthese des Körpers nach $5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 6\,MoO_3$ 42

Abschnitt VII.

Eigenschaften der Verbindung $7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 8\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3 + 33\,H_2O$ 49
a) Verhalten gegen Kaliumchlorid 49
b) Verhalten gegen Baryumchlorid 50
c) Vergleich beider Körper bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften 53
Bildungsweise des Körpers $6\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 9\,MoO_3 + 30\,H_2O$ 54

Abschnitt VIII.

Versuch einer Synthese der Verbindung nach $5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 8\,MoO_3$ 55

Abschnitt IX.

Eigenschaften der Verbindung $7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 36\,H_2O$ 60
a) Verhalten beim Umkrystallisieren 60
b) Umsetzung des Körpers $7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 36\,H_2O$ mit Kaliumchlorid 63
c) Allgemeine Eigenschaften des Körpers $7\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 7\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 + 36\,H_2O$ 65

Abschnitt X.

Versuch einer Synthese der Verbindung nach $5\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 3\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3$ 65
Ergebnis der Arbeit 73